

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSIELE APARECIDA MAGALHÃES CONRADO

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS ANALÍTICAS PORTÁTEIS
BASEADOS EM LÍNGUAS OPTOELETRÔNICAS E NARIZES ELETRÔNICOS
PARA ANÁLISE DISCRIMINATIVA**

UBERLÂNDIA

2026

JOSIELE APARECIDA MAGALHÃES CONRADO

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS ANALÍTICAS PORTÁTEIS
BASEADOS EM LÍNGUAS OPTOELETRÔNICAS E NARIZES ELETRÔNICOS
PARA ANÁLISE DISCRIMINATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C754
2026 Conrado, Josiele Aparecida Magalhães, 1984-
DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS ANALÍTICAS PORTÁTEIS
BASEADOS EM LÍNGUAS OPTOELETRÔNICAS E NARIZES
ELETRÔNICOS PARA ANÁLISE DISCRIMINATIVA [recurso eletrônico]
/ Josiele Aparecida Magalhães Conrado. - 2026.

Orientador: João Flávio da Silveira Petrucí.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.630>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Petrucí, João Flávio da Silveira ,1894-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.
III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 187, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de julho de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	14h	Hora de encerramento:	19h
Matrícula do Discente:	12223QMI003				
Nome do Discente:	Josiele Aparecida Magalhães Conrado				
Título do Trabalho:	“Desenvolvimento de plataformas analíticas portáteis baseados em línguas optoeletrônicas e narizes eletrônicos para análise discriminativa”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação analítica e preparo de amostra				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Construção de plataformas ópticas portáteis, versáteis e de baixo custo para sensoriamento de vapores e gases em diferentes atmosfera				
<u>ODS 3</u>	ODS 3 - Saúde e bem-estar: assegurar uma vida saudável e promover o bemestar para todos, em todas as idades.				

Reuniu-se, por webconferência, no *link*: <https://meet.google.com/yiz-gigm-gij>, e, no auditório da Pós-graduação em Química, bloco 5I, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **André Luiz dos Santos**, da Universidade Federal de Uberlândia - ICENP; **Ricardo Francisco Brocenschi**, da Universidade Federal de Uberlândia - IQUFU; **Cyrolucas Silva Chagas**, Universidade de Brasília-UnB; **José Licarion Pinto Segundo Neto**, Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ, e **João Flávio da Silveira Petruc**, orientador(a) do candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, **Dr. João Flávio da Silveira Petruc**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Usuário Externo**, em 28/07/2026, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Francisco Brocenschi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2026, às 09:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cyro Lucas Silva Chagas, Usuário Externo**, em 28/07/2026, às 09:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2026, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Licarion Pinto Segundo Neto, Usuário Externo**, em 28/07/2026, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7362037** e o código CRC **4578379B**.

Dedico esta tese a Jesus Cristo e à Santíssima Virgem Maria, que guiaram meus passos, iluminaram meus caminhos e me sustentaram em todos os momentos desta jornada. Aos meus pais, José Heitor e Beatriz Nazaré, pelo amor, exemplo e apoio incondicional. Ao meu esposo, Daniel, à minha irmã, Jaciara, à minha sobrinha, Maria Alice, e à minha avó, Antônia Augusta, pelo carinho, incentivo e presença constante em minha vida. Ao Professor Dr. João Flávio, pela orientação e confiança. E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho.

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Josiele Aparecida Magalhães Conrado

Nome em citações bibliográficas: CONRADO, J. A. M. ; CONRADO, J.A.M ; CONRADO, J. A. M. de Magalhães ; CONRADO, Josiele A. M.

2. DADOS PESSOAIS

2.1 Nascimento: 22/04/1984

2.2 Nacionalidade: Brasileira

2.3 Naturalidade: Mercês de Água Limpa/MG

2.4 Estado Civil: Casada

2.5 Filiação: Pai: José Heitor de Magalhães

Mãe: Beatriz Nazaré Magalhães

3. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

3.1 Doutorado em andamento em Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), desde 2022. Título: Desenvolvimento de narizes optoeletrônicos para análise de ar exalado para diagnóstico precoce de doenças. Bolsista CAPES.

3.2 Mestrado em Química (2020–2022), UFU. Título: Desenvolvimento de método analítico para determinação de ácido salicílico em leite utilizando spot tests em papel e processamento de imagens digitais. Bolsista CAPES.

3.3 Graduação em Química – Licenciatura (2015–2019), UFU. Título: Microextração líquido-líquido dispersiva para determinação de ftalatos em água de hemodiálise.

3.4 Ensino Médio: Escola Estadual de Mercês de Água Limpa/MG.

3.5 Participação em projeto de iniciação científica (PIBIC/CNPq/UFU), com estudos em materiais nanocompósitos aplicados ao preparo de amostras.

3.6 Participação no Programa Institucional de Bolsa de Iniciação à Docência (PIBID/UFU), com atuação em ensino de Química na educação básica.

4. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Conrado, Josiele Aparecida Magalhães; De Jesus, Diogo Moraes; Machado, Caio C. S.; Da Mota, Yugo S. N.; Silva, Sidnei Gonçalves; Petruc, João Flávio da Silveira. Beyond RGB: Integration of an 8-Channel Digital Light Sensor into a Fully Automated Platform for Colorimetric Sensor Arrays *Analytical Chemistry*, v. 97, p. 20585–20593, 2025.

Conrado, Josiele Aparecida Magalhães; Petruc, João Flávio da Silveira. Determinação de ácido salicílico em leite utilizando spot test em papel e processamento de imagens digitais. *Química Nova*, v. 48, 2024.

Conrado, Josiele Aparecida Magalhães; Araújo, D. A. G.; Petruc, João Flávio da Silveira. Combination of headspace single-drop microextraction (HS-SDME) with a nickel-embedded paper-based analytical device for cyanide quantification. *Analytica Chimica Acta*, v. 1281, 2023.

Pinheiro, Naira Dias; Freire, Rafael Teixeira; Conrado, **Josiele Aparecida Magalhães;** Batista, Alex Domingues; Petruc, João Flávio da Silveira. Paper-based optoelectronic nose for identification of indoor air pollution caused by 3D printing thermoplastic filaments. *Analytica Chimica Acta*, v. 1143, 2021.

Conrado, Josiele Aparecida Magalhães; Sequinel, Rodrigo; Dias, Barbara Cristina; Silvestre, Marcos; Batista, Alex Domingues; Petruc, João Flávio da Silveira. Chemical QR Code: A simple and disposable paper-based optoelectronic nose for the identification of olive oil odor. *Food Chemistry*, v. 350, p. 129243, 2021.

Barreto, Diandra Nunes; **Conrado, Josiele Aparecida Magalhães;** Lamarca, Rafaela Silva; Batista, Alex Domingues; Cardoso, Arnaldo Alves; Lima

Gomes, Paulo Clairmont F. de; Petrucij, João Flávio da Silveira. Sensing Materials: UV/Vis-Based Optical Sensors for Gaseous and Volatile Analytes. In: *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*. Elsevier, 20211.

Dagli, Fernando; **Conrado, Josiele Aparecida Magalhães**; Silva, Luiz; Batista, Alex Domingues. A salting-out assisted liquid–liquid extraction for the determination of tebuconazole, carbofuran and imidacloprid in white and rosé wines. *Química Nova*, v. 43, p. 923–927, 2020.

5.ATIVIDADES DE EXTENSÃO

Desenvolvimento do projeto “Descobrimdo a Química por trás dos corantes” (UFU).

Produção do material didático “Mulheres por trás dos Saberes” (formato scrapbook).

Atividades de divulgação científica e participação em mídias institucionais.

Organização de eventos acadêmicos (Semana da Química – UFU).

6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

A autora participou ativamente de eventos nacionais e regionais na área de Química, com apresentação de trabalhos orais e em pôster, incluindo premiações em eventos da Sociedade Brasileira de Química.

Participou do 21º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), realizado em 2024, com apresentação do trabalho “Automated optoelectronic tongue based on a multi-channel spectrometer for the discrimination of acidic and basic compounds”.

No 20º ENQA, em 2022, apresentou o trabalho “Nickel-modified paper-based device for cyanide quantification using headspace single-drop microextraction”.

No 36º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ-MG), realizado em 2024, apresentou o trabalho “Desenvolvimento de método

analítico para determinação de ácido salicílico em leite utilizando spot test em papel e processamento de imagens digitais”, o qual recebeu premiação na área de Química Analítica.

Também participou do XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ), em 2019, com apresentação de trabalho na área de preparo de amostras.

No 37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), a autora participou representando o Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI), com apresentação do trabalho *“Aplicação de língua optoeletrônica automatizada para discriminação de amostras alimentícias utilizando sensor óptico multicanal e indicadores de pH”*, na modalidade oral, na área de Química Analítica.

7. PARTICIPAÇÃO EM BANCAS DE TCC

Participou como membro da banca examinadora do Trabalho de Conclusão de

Curso intitulado “Fertilizantes nitrogenados: uma revisão bibliográfica sobre impactos ambientais”, apresentado no curso de Química Industrial da UFU, em

2024

Participou também como membro da banca examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “Estudo da indústria de fertilizantes nitrogenados: fontes, produção, mercado e impacto ambiental”, apresentado no curso de Química da UFU, em 2025

8. PREMIAÇÕES

A autora recebeu premiações em eventos científicos da área de Química Analítica, com reconhecimento por apresentações orais e trabalhos científicos apresentados em eventos da Sociedade Brasileira de Química.

No 36º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), realizado em 2024, recebeu premiação na área de

Química Analítica pelo trabalho *“Desenvolvimento de método analítico para determinação de ácido salicílico em leite utilizando spot test em papel e processamento de imagens digitais”*.

No 37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais (ERSBQ-MG), realizado em 2025, recebeu premiação na modalidade de apresentação oral na área de Química Analítica, com o trabalho *“Aplicação de língua optoeletrônica automatizada para discriminação de amostras alimentícias utilizando sensor óptico multicanal e indicadores de pH”*.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo, meu Senhor e Salvador, toda honra, toda glória e todo louvor. Ao longo desta caminhada, encontrei em Seu amor, misericórdia e providência a força necessária para seguir adiante, mesmo diante das dificuldades e incertezas. Agradeço pelas inúmeras graças recebidas e, de modo especial, pelo dom da Sagrada Eucaristia, alimento diário da minha alma e fonte de fortaleza para perseverar. Na oração do Santo Terço encontrei consolo, paz e confiança para enfrentar cada desafio. À Santíssima Virgem Maria, minha Mãe e intercessora, agradeço o cuidado constante e por sempre me conduzir a Jesus. À minha amiga querida Santa Teresinha do Menino Jesus, minha gratidão pela intercessão, sua vida ensinou-me a importância de permanecer fiel e constante nas pequenas lutas do cotidiano, acreditando que grandes conquistas são construídas dia após dia.

Aos meus amados pais, Beatriz e José Heitor, minha gratidão jamais poderá ser expressa em palavras. Vocês são a base de tudo o que sou e de tudo o que tenho conquistado e ainda conquistarei. Obrigada pelo amor incondicional, pelos ensinamentos, pelos valores que me transmitiram e por nunca deixarem de acreditar em mim. Mesmo quando a distância física nos separou, senti diariamente a presença de vocês por meio das orações, do apoio, das palavras de incentivo e do carinho constante. Esta conquista também é de vocês.

À minha irmã Jaciara, agradeço o amor, amizade, companheirismo e por estar presente em tantos momentos importantes da minha vida. Seu apoio, sua torcida e seu cuidado sempre foram fonte de força e conforto. À minha querida sobrinha Maria Alice, meu pequeno raio de sol, agradeço a alegria, doçura e amor que traz aos meus dias. Seu sorriso tem o poder de tornar tudo mais leve e renovar minhas esperanças.

Ao meu esposo, Daniel Conrado, companheiro de vida, de sonhos e de caminhada, minha mais profunda gratidão. Obrigada por permanecer ao meu lado em todos os momentos, especialmente nos mais difíceis, compreendendo minhas ausências, respeitando meus limites e me incentivando quando o cansaço e as incertezas surgiam. Sua confiança em mim muitas vezes foi maior

do que a minha própria, e seu amor foi um dos pilares que sustentaram esta jornada. Compartilho e dedico esta conquista a você.

À minha querida Vó Fiinha, minha eterna gratidão pelo amor, cuidado e dedicação ao longo da minha vida. Muito mais do que avó, a senhora sempre foi presença, incentivo e acolhimento em todos os momentos. Guardo com carinho as lembranças da infância, o apoio aos meus estudos e os exemplos de fé, honestidade e perseverança que ajudaram a formar quem sou hoje. No palco da minha vida, a senhora sempre esteve na primeira fila, celebrando cada conquista e incentivando cada sonho.

Ao meu amado Vô Cabo (*in memoriam*), que foi para mim muito mais do que um avô, agradeço por todo amor, carinho e incentivo. Sua presença marcou profundamente minha vida, e seus ensinamentos permanecem vivos em meu coração. Tenho a certeza de que esta conquista também carrega um pouco de tudo o que o senhor semeou em mim.

Aos meus avós Vô Magalhães e Vó Marieta (*in memoriam*), agradeço pelo amor, pelos exemplos e pelo legado deixado à nossa família. Embora a saudade permaneça, suas histórias e seus ensinamentos continuam vivos em nossas memórias.

A todos os meus familiares, em especial aos meus tios, tias, primos e primas, agradeço pelo carinho, pelas orações e pela torcida constante. À minha prima Ana Beatriz, pelo afeto e amizade de sempre, e à pequena Maria Cecília e ao Gael, que chegaram para encher nossa família de amor, alegria e esperança.

À Luna, minha fiel companheira de quatro patas, agradeço pela companhia silenciosa e pelo carinho que tornaram mais leves tantas horas de estudo e dedicação.

Ao Professor Dr. João Flávio, expresso minha sincera gratidão pela orientação, confiança, disponibilidade e pelos valiosos ensinamentos compartilhados ao longo desta trajetória. Obrigada por acreditar em meu potencial, pelo apoio nos momentos mais desafiadores e por contribuir de forma tão significativa para minha formação acadêmica e pessoal.

Aos membros da banca examinadora, agradeço a disponibilidade em participar deste momento tão importante da minha trajetória acadêmica e pelas valiosas contribuições que certamente enriquecerão este trabalho.

Minha gratidão se estende a todos os professores que fizeram parte da minha formação, desde os primeiros anos escolares até a pós-graduação. Cada ensinamento, incentivo e exemplo deixaram marcas que contribuíram para a construção da pessoa e da pesquisadora que me tornei. Levo comigo um pouco de cada mestre que cruzou meu caminho.

Ao SMART-UFU Laboratório, parceiro fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa, expresso minha sincera gratidão pela colaboração, pelo suporte técnico e científico e pelo ambiente de constante aprendizado e troca de conhecimentos.

Agradeço, de modo especial, ao Professor Dr. Sidnei Gonçalves da Silva, pela parceria, disponibilidade e pelas valiosas contribuições que enriqueceram este trabalho.

Aos colegas Yugo e Ítalo, e ao Diogo, que ao longo desta caminhada tornou-se também um grande amigo, meu sincero agradecimento pela colaboração, pelas discussões científicas, pela disposição em ajudar e pelos inúmeros momentos compartilhados. A convivência, o apoio e a amizade de vocês foram importantes não apenas para o desenvolvimento desta pesquisa, mas também para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos docentes, técnicos e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, minha gratidão pelo suporte, pela dedicação e pela contribuição para a realização deste trabalho. Estendo meu agradecimento, de modo especial, aos profissionais da limpeza, cujo trabalho diário, muitas vezes silencioso, é fundamental para o bom funcionamento da instituição e das atividades acadêmicas.

Aos colegas e amigos do LAMINS, agradeço pela convivência, pelas trocas de conhecimento, pelas experiências compartilhadas, pelo apoio nos desafios da pesquisa que tornaram esta jornada mais leve e enriquecedora.

De modo especial, agradeço à Bárbara, carinhosamente Babi, que ao longo desta caminhada se tornou muito mais do que uma colega de laboratório: tornou-se uma irmã que a vida me presenteou. Entre os desafios e as conquistas

da pesquisa, construímos uma amizade verdadeira, marcada pela escuta, pelo apoio mútuo, pelos abraços, pelas lágrimas e pelas alegrias compartilhadas, a jornada foi mais leve e especial com você.

À Daniele, agradeço pela amizade construída ao longo desta trajetória, pela parceria, pelo carinho e cumplicidade que contribuíram para tornar esta caminhada feliz.

Aos meus amigos da Paróquia São Geraldo, agradeço pela amizade, pelas orações, pelo acolhimento e pelos momentos de fé vivenciados ao longo desta caminhada.

À CAPES e ao CNPq, agradeço o apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, reconheço a coragem daquela que, mesmo diante dos medos, das incertezas e do cansaço, escolheu continuar. Cada desafio enfrentado, cada obstáculo superado e cada renúncia feita contribuíram para a construção desta conquista. Chegar até aqui exigiu perseverança, fé e confiança, e por isso celebro não apenas o resultado alcançado, mas também todo o caminho percorrido.

A todos que fizeram parte desta jornada, meu mais sincero agradecimento.

"Até aqui nos ajudou o Senhor." (1Sm 7,12)

Não basta começar bem; é preciso perseverar até o fim.
(Santa Teresa de Ávila, *Caminho de Perfeição*, cap. 21)

RESUMO

Os sistemas olfativos artificiais têm sido empregados na detecção e discriminação de compostos químicos em diferentes aplicações analíticas, como controle de qualidade, monitoramento ambiental, diagnóstico e análise de alimentos. Entretanto, seu desempenho ainda é limitado pelo alto custo instrumental e pela limitação na geração e no processamento de informações químicas. Em sistemas colorimétricos, limitações na aquisição de sinais podem comprometer a resolução das respostas e a discriminação de amostras complexas. Nesse contexto, o desenvolvimento de abordagens analíticas de baixo custo e mais eficientes na extração de informação química é relevante na Química Analítica. Diante disso, esta tese teve como objetivo desenvolver e avaliar dois sistemas olfativos artificiais, baseados em um nariz eletrônico portátil e em um arranjo de sensores colorimétricos com aquisição multicanal, integrados a ferramentas quimiométricas para reconhecimento de padrões químicos. O nariz eletrônico de baixo custo foi construído com sensores semicondutores acoplados a um microcontrolador de arquitetura aberta, enquanto o sistema colorimétrico utilizou um arranjo de sensores em papel associado ao sensor espectral AS7341. Em ambos os casos, a otimização das condições experimentais resultou em respostas mais estáveis e reproduzíveis. O nariz eletrônico permitiu a separação de compostos orgânicos voláteis, enquanto o arranjo de sensor colorimétrico possibilitou a discriminação de sistemas ácido-base e de 11 tipos de amostras alimentares. Em comparação com abordagens baseadas em RGB, o sistema multicanal apresentou maior resolução, sensibilidade e robustez frente a interferências experimentais. Os resultados de PCA e HCA confirmam a presença de assinaturas químicas multivariadas capazes de discriminar sistemas complexos. Conclui-se que as abordagens apresentam potencial como ferramentas analíticas de baixo custo aplicáveis à triagem e ao controle de qualidade. Como perspectiva, destaca-se a ampliação para diferentes matrizes e a integração com aprendizado de máquina para aprimorar a classificação e a predição.

Palavras-chave: Arranjo de sensores, sensor multicanal, compostos orgânicos voláteis, análise multivariada de dados e corantes.

ABSTRACT

Artificial olfactory systems have been widely employed for the detection and discrimination of chemical compounds in various analytical applications, including quality control, environmental monitoring, diagnosis, and food analysis. However, their performance remains limited by high instrumental cost and constraints in the generation and processing of chemical information. In colorimetric systems, limitations in signal acquisition may reduce response resolution and hinder the discrimination of complex samples. In this context, the development of low-cost and more efficient approaches for chemical information extraction remains highly relevant in Analytical Chemistry. This thesis aimed to develop and evaluate two artificial olfactory systems based on a portable electronic nose and a paper-based colorimetric sensor array with multichannel signal acquisition, integrated with chemometric tools for chemical pattern recognition. The low-cost electronic nose was constructed using semiconductor sensors coupled to an open-source microcontroller platform, while the colorimetric system employed a paper-based sensor array combined with an AS7341 spectral sensor. In both cases, optimization of experimental conditions led to more stable and reproducible responses. The electronic nose enabled the separation of volatile organic compounds, whereas the colorimetric sensor array allowed the discrimination of acid–base systems and eleven types of food samples. Compared with RGB-based approaches, the multichannel system exhibited higher resolution, sensitivity, and robustness against experimental interferences. PCA and HCA confirmed the presence of multivariate chemical signatures capable of discriminating complex systems. Overall, the results demonstrate that both approaches are promising low-cost analytical tools for screening and quality control. Future work includes extension to different matrices and integration with machine learning methods to improve classification and predictive performance.

Keywords: sensor arrays; multichannel sensor; volatile organic compounds; multivariate data analysis; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arquitetura do nariz eletrônico inspirado no sistema olfativo biológico	21
Figura 2 - Esquema representativo das principais tecnologias utilizadas para detecção de gases.	35
Figura 3 - Sensores do tipo MOX em ar comum, gases oxidantes e gases redutores	37
Figura 4 - Módulo do sensor MQ-X.....	39
Figura 5 - Curvas de sensibilidade e seletividade relativa dos sensores comerciais do arranjo em função da concentração do gás	46
Figura 6 - Arranjo de sensores semicondutores de óxido metálico do sistema e-nose e respectivos analitos-alvo	48
Figura 7 - Interface do ambiente de desenvolvimento Arduino IDE e diagrama de pinagem (pinout) do Arduino Nano, utilizados no desenvolvimento e implementação da arquitetura eletrônica do sistema proposto.....	49
Figura 8 - Interface de desenvolvimento do layout da placa de circuito impresso no Autodesk Fusion 360, evidenciando a disposição dos componentes eletrônicos e o roteamento das trilhas condutoras.	51
Figura 9 - Etapas de fabricação da placa de circuito impresso, incluindo o processo de transferência térmica do layout, corrosão química com cloreto de ferro III e montagem final do circuito.	52
Figura 10 - Evolução do projeto da câmara de medição da plataforma e-nose: (a) primeira versão retangular (140 mm × 125 mm × 26 mm); (b) segunda versão retangular (90 mm × 90 mm × 17 mm); e (c) versão cilíndrica final (Ø 67 mm × 50 mm).	53
Figura 11 - Modelo tridimensional da plataforma analítica do sistema e-nose, produzida por manufatura aditiva (impressão 3D) utilizando filamento de poli (ácido láctico) (PLA), apresentando arquitetura modular para acomodação e integração dos sensores químicos e módulos eletrônicos.	55
Figura 12 - Protótipo da plataforma no nariz eletrônico.	56
Figura 13 - Imagens da plataforma experimental de nariz eletrônico desenvolvida neste trabalho, com identificação dos principais componentes do sistema.	58

Figura 14 - Respostas transientes dos sensores do arranjo durante cinco ciclos consecutivos de exposição (gás on) e purga (gás off) para os diferentes analitos avaliados.	65
Figura 15 - Perfis de resposta dos sensores MQ3, MQ4, MQ6, MQ7, MQ135 e MCU1100 antes e após normalização para o analito acetona.	72
Figura 16 - Perfis de resposta dos sensores MQ obtidos para os diferentes analitos avaliados: acetato de etila, acetona, hexano, etanol e hidróxido de amônio.	74
Figura 17 - Projeção PCA das amostras para diferentes estratégias de pré-processamento: (a) tempo fixo; (b) média dos sinais; (c) valor máximo	79
Figura 18 - Resposta média dos sensores com e sem controle de fluxo de massa (MFC) em regime de platô	82
Figura 19 – Influência do fluxo de gás (400, 500 e 600 mL/min) na resposta dos sensores da plataforma do nariz eletrônico.	84
Figura 20 - Gráfico de escores da Análise de Componentes Principais obtido a partir das respostas da plataforma e-nose para os compostos voláteis avaliados. As componentes principais PC1 e PC2 explicaram 73,5% e 16,3% da variância total dos dados, respectivamente, correspondendo a 89,8% da variância acumulada.	86
Figura 21 - Gráfico dos pesos (loadings) dos sensores nas componentes principais PC1 e PC2 obtidas pela análise de componentes principais das respostas da plataforma e-nose.	90
Figura 22 - Dendrograma obtido por Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) a partir das respostas da plataforma e-nose para os compostos voláteis avaliados, evidenciando as relações de similaridade entre as amostras e a formação de agrupamentos de acordo com os respectivos perfis de resposta dos sensores.	94
Figura 23 - Estruturas químicas de corantes ácido–base aplicados em ASC.	100
Figura 24 - Cubo 3D de cores RGB, e representação da escala de cinza (EC), localizada entre as colorações pretas (0, 0, 0) e a coloração branca (1, 1, 1)	105
Figura 25 - Visão geral do procedimento experimental adotado para obtenção dos sinais analíticos utilizando a Smart Pad automatizada integrada ao sensor multicanal AS7341.	113

Figura 26- Procedimento experimental para aquisição de sinais no espaço de cores RGB.....	114
Figura 27 - Avaliação da influência do tempo de evaporação do solvente na resposta colorimétrica dos corantes púrpura de bromocresol e azul de timol na presença de ácido cítrico.....	119
Figura 28 - Comparação da resposta analítica obtida para geometrias circular e quadrada no ASC	121
Figura 29 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados brutos usando o sinal do depois da exposição aos analitos como resposta final do sistema sensor.	125
Figura 30 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados brutos usando o delta como resposta final do sistema sensor	126
Figura 31 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados convertidos em ABS usando o sinal do depois da exposição aos analitos como resposta final do sistema sensor.....	127
Figura 32 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados convertidos em ABS usando o delta como resposta final do sistema sensor	128
Figura 33 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir dos dados brutos (lux), utilizando o sinal após a exposição aos analitos como resposta analítica.	130
Figura 34 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir da diferença do sinal bruto (Δ Lux) como resposta analítica.....	131
Figura 35 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir dos dados convertidos em absorbância (ABS), utilizando o sinal após a exposição aos analitos como resposta analítica.....	132
Figura 36 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir da resposta diferencial em absorbância (Δ ABS) como resposta analítica.	133
Figura 37 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 24 amostras de soluções em diferentes pH.....	135
Figura 38 - Gráfico de sedimentos (scree plot) da variância explicada acumulada em função do número de componentes principais para o arranjo sensorial. ..	139
Figura 39 - Gráficos de scores tridimensionais da PCA obtidos para o ASC exposto a diferentes concentrações (0,05 a 0,8 mol L ⁻¹) de: (a) ácido acético e	

(b) hidróxido de amônio. Elipses representam os agrupamentos por nível de concentração.....	140
Figura 40 - Gráfico de scores da PCA (PC1 × PC2) obtido a partir das respostas espectrais adquiridas pela plataforma Smart Pad equipada com o sensor multiespectral AS7341.....	143
Figura 41 - Gráficos de scores da PCA (PC1 versus PC2) para a comparação do perfil de discriminação química de analitos obtido por meio dos modelos de cores RGB usando scanner.....	144
Figura 42 - Espectros de absorção UV-Vis (400–700 nm) dos indicadores colorimétricos A1 a A6 obtidos nas condições inicial (Cor I) e após alteração do equilíbrio ácido-base (Cor II).....	147
Figura 43 – VIP scores obtidos a partir do modelo PLS-DA para os canais espectrais e combinações corante–comprimento de onda.....	149
Figura 44 - Discriminação de alimentos por HCA baseada em respostas colorimétricas multicanal da plataforma Smart Pad.....	152
Figura 45 - Discriminação de amostras de alimentos por Análise de Componentes Principais utilizando a plataforma Smart Pad.	154

LISTA DE TABELAS

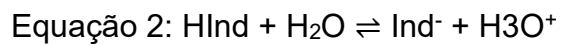
Tabela 1- Aplicações de sensores colorimétricos baseados em imagens digitais RGB	26
Tabela 2 - Visão geral das principais áreas de aplicação, matrizes analisadas e tecnologias de narizes eletrônicos reportadas na literatura.	43
Tabela 3 - Detalhamento do custo dos componentes empregados na construção do e-nose desenvolvido neste estudo.....	62
Tabela 4 - Respostas dos sensores obtidas durante a avaliação da estabilidade da linha de base do sistema nariz eletrônico utilizando ar ambiente como gás de referência.	63
Tabela 5 - Pesos (loadings) dos sensores nas componentes principais PC1 e PC2 obtidas pela análise de componentes principais.	89
Tabela 6 - Indicadores ácido-base: faixas de transição de pH e variação de cor	102
Tabela 7- Reagentes colorimétricos utilizados no ASC à base de papel	110
Tabela 8 - Valores de pH das amostras 11 de alimentos.....	151

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASC	Arranjo de Sensores Colorimétricos
e-nose	Nariz eletrônico, (do inglês <i>electronic nose</i>)
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos, (do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais, (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês <i>Partial Least Squares - Discriminant Analysis</i>)
RGB	Vermelho, verde e azul, (do inglês <i>red, green, and blue</i>)
Opto-noses	Narizes optoeletrônicos (do inglês <i>optoelectronic noses</i>)
MOX	Oxidos metálicos (do inglês <i>metal oxide</i>)
COVs	Compostos orgânicos volatéis
CCD	Dispositivo de carga acoplada (do inglês <i>charge-coupled device</i>)
CMOS	Semicondutor de óxido metálico complementar (do inglês <i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>)
PCB	Placa de circuito impresso
USB	Barramento serial universal (do inglês <i>universal serial bus</i>)
MFC	Controlador de fluxo mássico de gases (do inglês <i>mass flow controller</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
CAD	software de Desenho Assistido por Computador (do inglês <i>Computer-Aided Design</i>)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: $Y_s(t) = (X_s(t) - X_s(0)) \div X_s(0)$



Equação 3 : $\Delta I = I_B - I_A$

Equação 4: $\text{ABS} = -\log(I_B/I_{\text{branco}})$

Equação 5: $\Delta\text{ABS} = \text{ABS}_B - \text{ABS}_A$

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES	14
AGRADECIMENTOS	19
RESUMO.....	12
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS.....	14
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
LISTA DE EQUAÇÕES	20
SUMÁRIO.....	21
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 SISTEMA OLFATIVO BIOLÓGICO	12
1.2 SISTEMAS OLFATIVOS ARTIFICIAIS	14
1.3 QUIMIOMETRIA APLICADA A SISTEMAS OLFATIVOS ARTIFICIAIS	16
1.4 ARRANJOS ELETRÔNICOS OU NARIZES ELETRÔNICOS	18
1.5 ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS OU OPTOELETRÔNICOS.	23
2 OBJETIVO GERAL	29
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3 ARRANJO DE SENSORES ELETRÔNICOS.....	32
3.1.1 PRINCÍPIOS OPERACIONAIS E CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES	32
3.1.2 SENSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS	36
3.1.3 SENSORES DA SÉRIE MQ	38
3.1.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	40
3.1.5 APLICAÇÕES DE SISTEMAS DE NARIZ ELETRÔNICO	42
3.2 MATERIAIS E METÓDOS	45
3.2.1 ARRANJO SENSORIAL E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	45
3.2.2 ARQUITETURA ELETRÔNICA E AQUISIÇÃO DE DADOS	48
3.2.3 DESENVOLVIMENTO E PROTOTIPAGEM DA PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO.....	50

3.2.4 DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DA CÂMARA DE AMOSTRAGEM	52
3.2.5 PROJETO E FABRICAÇÃO DA PLATAFORMA ANALÍTICA POR MANUFATURA ADITIVA (IMPRESSÃO 3D)	54
3.2.6 PROTOCOLO DE ANÁLISE DO COVS NO e-nose	59
3.2.7 AUTOMAÇÃO DA AQUISIÇÃO E ARMAZENAMENTO DE DADOS	61
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
3.3.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO SINAL DE BRANCO DO SISTEMA E-NOSE.....	62
3.3.2 AMOSTRAGEM CONTÍNUA E CICLOS DE LIMPEZA DOS SENSORES MQs	64
3.3.3 NORMALIZAÇÃO E TRATAMENTOS DOS SINAIS ANALITICOS.....	70
3.3.4 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE RESPOSTA DO NARIZ ELETRÔNICO PARA COVs.	74
3.3.5 AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-PROCESSAMENTO DE SINAIS POR ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	77
3.3.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CONTROLE DE FLUXO DE MASSA NA RESPOSTA DOS SENSORES	81
3.3.7 AVALIAÇÃO DA EFEITO FLUXO NA RESPOSTA DOS SENSORES.....	83
3.3.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	85
3.3.9 ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTO	92
3.4 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 1.....	95
4 ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS	98
4.1.1 CLASSES DE CORANTES EMPREGADOS EM ARRANJOS SENSORES COLORIMÉTRICOS	98
4.1.2 SUBSTRATOS UTILIZADOS EM ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS	102
4.1.3 MÉTODOS DE DETECÇÃO COLORIMÉTRICA BASEADOS EM PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS	103
4.1.4 LIMITAÇÕES DO ESPAÇO RGB E A EVOLUÇÃO PARA OS SENSORES MULTICANAIS.....	105
4.1.5 APLICAÇÃO DE ASC NA DISCRIMINAÇÃO DE ALIMENTOS E BEBIDAS BASEADA NA ACIDEZ E BASICIDADE DAS AMOSTRAS	107

4.2 MATERIAIS E METÓDOS	109
4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE REAGENTES COLORIMÉTRICOS.....	109
4.2.2 DESIGN E CONSTRUÇÃO DOS ARRANJOS	111
4.2.3 PROTOCOLO PARA ANÁLISES DAS AMOSTRAS	111
4.2.4 PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS	114
4.2.5 AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA RESPOSTA DOS CORANTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH.....	115
4.2.6 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	116
4.2.7 PREPARO DAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS	116
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	117
4.3.1 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO DA RESPOSTA DO ARRANJO SENSOR COLORIMÉTRICO	117
4.3.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DAS ZONAS REACIONAIS (CIRCULAR E QUADRADA) NA RESPOSTA ANALÍTICA DO ARRANJO DE SENSORES COLORIMÉTRICOS	120
4.3.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA REPRESENTAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO NA DISCRIMINAÇÃO DOS ANALITOS UTILIZANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NÃO SUPERVISIONADAS	122
4.3.4 .AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DOS INDICADORES COLORIMÉTRICOS E DOS CANAIS ESPECTRAIS NA DISCRIMINAÇÃO DE SOLUÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E ÁGUA.....	134
4.3.5 AVALIAÇÃO DO ASC EM DISCRIMINAR OS ANALITOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO E DO ÁCIDO ACÉTICO. ...	139
4.3.6 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO: SENSOR MULTIESPECTRAL AS7341 <i>VERSUS</i> SISTEMA DE CORES RGB DIGITAL	142
4.3.7 AVALIAÇÃO DAS RESPOSTAS ESPECTRAIS DOS INDICADORES COLORIMÉTRICOS E SUA CONTRIBUIÇÃO PARA A DISCRIMINAÇÃO DAS AMOSTRAS	145
4.3.8 APLICAÇÃO DO ARRANJO DE SENSORES EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS	150
5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 2	155
5.1 CONCLUSÃO DA TESE.....	157
6 REFERÊNCIAS	159

7 ANEXO A – CÓDIGO-FONTE DO SISTEMA E-NOSE DESENVOLVIDO (ARDUINO IDE)	165
--	------------

1 INTRODUÇÃO

A presente tese está organizada em dois capítulos, dedicados ao desenvolvimento de dois tipos de arranjos de sensores aplicados em contextos diferentes: os eletrônicos e colorimétricos. Inicialmente, são apresentados os fundamentos teóricos que sustentam esta investigação, abrangendo os princípios dos sistemas olfativos biológicos e artificiais, os arranjos de sensores empregados e as ferramentas quimiométricas utilizadas para o tratamento e interpretação dos dados experimentais.

O Capítulo 1 aborda o desenvolvimento e a aplicação de um nariz eletrônico baseado em arranjo de sensores semicondutores de óxidos metálicos (MOX) para a análise de compostos orgânicos voláteis (COVs). Neste capítulo, são descritos os materiais e métodos utilizados na construção da plataforma analítica, bem como a análise e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir de sua aplicação. Ao final, são apresentadas as conclusões referentes à abordagem desenvolvida neste capítulo.

O Capítulo 2 apresenta o desenvolvimento de um arranjo de sensores colorimétricos em papel integrado a uma plataforma automatizada denominada “Smart Pad”, contendo um sensor digital multicanal com oito canais espectrais para a aquisição de sinais ópticos. A plataforma foi aplicada à análise de amostras de alimentos, sendo apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Ao final do capítulo, são expostas as principais conclusões decorrentes da abordagem proposta.

1.1 SISTEMA OLFATIVO BIOLÓGICO

Em diversas espécies, o sistema olfativo desempenha um papel central na interação com o ambiente, sendo essencial para comportamentos relacionados à sobrevivência, como a busca por alimento, a detecção de predadores e a comunicação entre indivíduos (1). Em humanos, embora o olfato seja frequentemente considerado menos dominante do que outros sentidos, ele ainda exerce influência significativa no comportamento, especialmente na

identificação de alimentos em deterioração e na percepção de potenciais riscos ambientais (2).

O processo olfativo tem início no epitélio olfatório, localizado na cavidade nasal, onde moléculas odoríferas interagem com receptores específicos acoplados à proteína G, presentes nos cílios dos neurônios sensoriais olfativos (3). Essa interação desencadeia uma cascata de eventos intracelulares que culmina na geração de sinais elétricos, os quais são transmitidos ao longo dos axônios até o bulbo olfatório. Nessa região, os axônios convergem em estruturas chamadas glomérulos, onde ocorre a primeira etapa de organização e integração da informação sensorial (2).

A partir do bulbo olfatório, as informações são conduzidas para regiões superiores do sistema nervoso central, onde passam por um processo mais complexo e são integradas à experiência perceptiva. A percepção dos odores não depende do reconhecimento simples e direto de moléculas específicas, mas sim de um padrão combinatório de ativação de receptores, no qual diferentes conjuntos neuronais são recrutados de acordo com cada estímulo químico (4,5).

Do ponto de vista molecular, os mamíferos apresentam cerca de mil tipos de receptores olfativos, enquanto em humanos esse número é reduzido para aproximadamente quatrocentos receptores funcionais (4). Ainda assim, essa diversidade é suficiente para conferir elevada capacidade de discriminação de olfativa. Estimativas indicam que os seres humanos conseguem distinguir entre dezenas de milhares de odores distintos, podendo esse número alcançar valores muito superiores dependendo dos critérios adotados para definir o que constitui um odor diferente (6).

A complexidade do sistema olfativo torna-se ainda mais evidente quando comparada à de outros sistemas sensoriais humanos. O sistema visual, por exemplo, permite a distinção entre de milhões de cores, enquanto o sistema auditivo possibilita a percepção de centenas de milhares de variações sonoras distintas (6). Nesse contexto, o olfato integra o conjunto de sentidos responsáveis pela percepção do ambiente externo, embora apresente particularidades que dificultam sua quantificação direta.

Diferentemente da visão e da audição, a análise do sistema olfativo é mais complexa, uma vez que os estímulos consistem em geral em misturas gasosas

voláteis compostas por diferentes moléculas odorantes em variadas proporções (3). Essas moléculas são, em sua maioria, pequenas e altamente voláteis devido à elevada pressão de vapor, além de apresentarem ampla diversidade estrutural, incluindo diferentes grupos funcionais e propriedades físico-químicas. Assim, mesmo alterações estruturais sutis nessas moléculas podem resultar em mudanças significativas na percepção olfativa.

1.2 SISTEMAS OLFATIVOS ARTIFICIAIS

Os sistemas olfativos artificiais constituem uma área de pesquisa interdisciplinar voltada ao desenvolvimento de dispositivos capazes de simular o funcionamento do sistema olfativo biológico. Inspirados na capacidade humana de detectar e discriminar odores, esses sistemas buscam reproduzir eletronicamente o processo de reconhecimento de compostos químicos voláteis presentes no ambiente.

Neste cenário, os narizes eletrônicos, também denominados *eletronic noses* ou *e-noses*, destacam-se como uma das principais representações desses sistemas. De modo geral, são definidos na literatura como instrumentos compostos por um conjunto de sensores químicos de sensibilidade parcial, associado a um sistema de reconhecimento de padrões, capazes de identificar e classificar odores simples ou complexos (7).

Do ponto de vista estrutural, esses dispositivos são geralmente divididos em dois componentes principais: hardware e software. O hardware é constituído pelo arranjo de sensores, responsável pela detecção de compostos orgânicos voláteis, desempenhando função análoga à dos receptores olfativos no sistema biológico. O software por sua vez, corresponde ao módulo de processamento de dados, exercendo papel semelhante ao do cérebro humano ao interpretar os sinais recebidos e realizar o reconhecimento dos odores por meio de algoritmos de classificação e análise de padrões (8,9). A operação desses sistemas baseia-se na geração de padrões específicos de resposta elétrica a partir da interação entre os sensores e as substâncias químicas presentes no ar. Esses sinais são convertidos em dados digitais e analisados por algoritmos capazes de identificar

assinaturas químicas características, permitindo a diferenciação de odores complexos (8,10).

Dessa forma, os sistemas olfativos artificiais apresentam potencial de aplicação em diversas áreas, como controle de qualidade na indústria alimentícia, monitoramento ambiental, detecção de gases tóxicos e desenvolvimento de métodos diagnósticos não invasivos. Seu avanço representa um importante campo de integração entre engenharia, química e ciência da computação, contribuindo para a ampliação das capacidades sensoriais artificiais.

Os sistemas baseados em narizes eletrônicos apresentam vantagens relevantes, especialmente por possibilitarem análises rápidas, não destrutivas, portáteis e de menor custo operacional. Além disso, a combinação entre sensores semicondutores de óxidos metálicos, sensores poliméricos condutivos e técnicas de inteligência computacional tem permitido avanços significativos na discriminação de padrões químicos complexos (11).

Nos últimos anos, esses sistemas têm despertado crescente interesse no setor de alimentos, sobretudo em aplicações relacionadas à autenticação, detecção de fraudes e adulterações, ao monitoramento de frescor e avaliação da qualidade durante o armazenamento e pós-colheita. Esse avanço está associado à capacidade desses sistemas de analisar o perfil de Compostos Orgânicos Voláteis liberados pelos alimentos, os quais refletem alterações bioquímicas decorrentes de processos oxidativos, atividade microbológica, degradação enzimática e condições inadequadas de conservação (12).

A composição volátil constitui, portanto, uma importante fonte de informação sobre o estado físico-químico e microbiológico dos alimentos, uma vez que modificações no perfil aromático frequentemente precedem alterações perceptíveis por métodos convencionais de análise. Nesse sentido, os sistemas olfativos artificiais vêm sendo amplamente investigados como ferramentas analíticas rápidas, não destrutivas e de elevada sensibilidade para o monitoramento e a discriminação de diferentes matrizes alimentares.

Entretanto, apesar do elevado potencial analítico desses dispositivos, a seletividade química ainda representa um dos principais desafios para sua aplicação em sistemas alimentares complexos. A presença simultânea de

múltiplos compostos voláteis, muitas vezes em baixas concentrações e com perfis químicos semelhantes, pode comprometer a capacidade de discriminação dos sensores e dificultar a identificação específica de determinados marcadores químicos. Assim, o desenvolvimento de estratégias capazes de aumentar a seletividade e a precisão analítica dos sistemas olfativos artificiais permanece como uma das principais demandas para a consolidação dessa tecnologia no controle de qualidade e segurança de alimentos.

Diante dessas limitações, a combinação de sensores com diferentes perfis de sensibilidade, associada à aplicação de ferramentas quimiométricas, tem contribuído para aprimorar a discriminação dos sinais analíticos, favorecendo a análise de matrizes complexas e ampliando o potencial de aplicação dos sistemas olfativos artificiais (13,14).

1.3 QUIMIOMETRIA APLICADA A SISTEMAS OLFATIVOS ARTIFICIAIS

A quimiometria constitui uma subárea importante da química analítica voltada à extração de informações químicas a partir de dados multivariados, utilizando métodos estatísticos, matemáticos e computacionais. Seu desenvolvimento está intimamente relacionado à evolução da computação científica e à necessidade de interpretar sistemas químicos complexos, frequentemente caracterizados por alta dimensionalidade, colinearidade entre variáveis e ausência de relações lineares simples (15,16). Nesse sentido, a quimiometria atua como uma ferramenta de transformação de sinais instrumentais em informação química interpretáveis.

Nos arranjos de sensores multissensoriais, como e-nose, as respostas obtidas não apresentam seletividade intrínseca elevada (17,18). Esses sinais são gerados a partir de interações físico-químicas parciais e não específicas entre os analitos e os elementos sensores, resultando em conjuntos de dados complexos, altamente multivariados e frequentemente correlacionados. Dessa forma, a interpretação adequada dessas respostas depende do uso de ferramentas quimiométricas capazes de extrair padrões, tendências e estruturas latentes.

Os dados gerados por esses sistemas podem ser organizados na forma de matrizes multivariadas, nas quais cada variável corresponde à resposta de um elemento sensor específico, enquanto cada amostra é representada por um perfil global de resposta. A análise desse tipo de matriz requer métodos de reconhecimento de padrões capazes de identificar similaridades entre amostras e discriminar diferentes classes com base em assinaturas sensoriais características (19). Entre as técnicas quimiométricas mais empregadas nesse contexto destacam-se a Análise de Componentes Principais (PCA), a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) e a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA), as quais desempenham funções complementares na exploração, visualização e classificação dos dados.

A PCA constitui uma técnica quimiométrica não supervisionada amplamente utilizada para a redução da dimensionalidade e a exploração inicial de conjuntos de dados multivariados. Por meio da projeção das amostras em um novo espaço vetorial formado por componentes principais ortogonais entre si e ordenados de acordo com a variância explicada, a PCA permite identificar agrupamentos naturais, tendências estruturais, padrões de similaridade e possíveis amostras discrepantes (outliers). Dessa forma, a técnica é frequentemente empregada como ferramenta exploratória na avaliação de dados provenientes de arranjos de sensores químicos, auxiliando na visualização e interpretação das relações existentes entre as amostras e as variáveis analisadas (20).

A HCA, por sua vez, também é uma técnica não supervisionada, baseada em medidas de similaridade ou distância entre amostras, como a distância euclidiana ou a distância de Mahalanobis. Essa técnica organiza os dados em uma estrutura hierárquica representada por dendrogramas, permitindo a visualização da proximidade entre amostras e a formação de grupos naturais sem necessidade de conhecimento prévio das classes (21).

Diferentemente da PCA, que projeta os dados em um espaço reduzido formado por componentes principais e, conseqüentemente, representa apenas a parcela da variância capturada por esses componentes, a HCA baseia-se na matriz completa de distâncias ou similaridades entre as amostras. Dessa forma, o dendrograma reflete as relações existentes considerando todas as variáveis

incluídas na análise, sem a necessidade de redução de dimensionalidade. Em contrapartida, a PCA frequentemente utiliza apenas duas ou três componentes principais para fins de visualização gráfica, o que pode representar apenas uma fração da variabilidade total dos dados. Assim, quando a variância acumulada das primeiras componentes é limitada, parte da informação presente no conjunto de dados não é visualizada nos gráficos bidimensionais ou tridimensionais da PCA.

A PLS-DA, diferentemente das técnicas anteriores, é uma técnica supervisionada amplamente utilizada em sistemas quimiométricos aplicados a narizes eletrônicos. Essa abordagem combina a regressão por mínimos quadrados parciais com procedimentos de classificação, buscando maximizar a separação entre classes previamente conhecidas a partir da correlação entre variáveis independentes, correspondentes às respostas dos sensores, e as variáveis dependentes, associadas às categorias das amostras. Sua principal vantagem está na capacidade de lidar com dados colineares e de alta dimensionalidade, comuns em sistemas multissensoriais (22).

Dessa forma, a integração entre diferentes técnicas quimiométricas permite explorar, estruturar e classificar, de maneira eficiente, os dados provenientes de arranjos de sensores de maneira eficiente. Essa abordagem favorecem a identificação de padrões complexos e a discriminação de amostras com base em suas assinaturas globais de resposta sensorial.

Por fim, a quimiometria constitui um componente essencial na interface entre a resposta instrumental gerada pelos sensores e a interpretação química dos dados, viabilizando a aplicação de sistemas olfativos artificiais em áreas como controle de qualidade de alimentos, monitoramento ambiental e diagnósticos baseados em compostos orgânicos voláteis (18).

1.4 ARRANJOS ELETRÔNICOS OU NARIZES ELETRÔNICOS

O desenvolvimento dos narizes eletrônicos está diretamente associado às tentativas de simulação da reprodução artificial da percepção olfativa biológica. Nesse sentido, as primeiras abordagens multissensoriais remontam à década de 1960, período em que surgiram dispositivos experimentais, ainda de natureza

mecânica ou eletroquímica, voltados à detecção de compostos voláteis. Embora esses sistemas iniciais apresentassem limitações conceituais e operacionais, estabeleceram as bases para o desenvolvimento de estratégias instrumentais voltadas à simulação do olfato humano (23).

A partir dessas contribuições iniciais, a consolidação conceitual dos narizes eletrônicos ocorreu apenas no início da década de 1980, quando os autores do estudo (14) propuseram um modelo biomimético inspirado no sistema olfativo de mamíferos. Esse modelo foi fundamentado na utilização de matrizes de sensores semicondutores de gases associadas a técnicas de reconhecimento de padrões, representando um avanço na abordagem analítica aplicada à discriminação de odores. Tal estratégia evidenciou que a diferenciação de compostos odorantes pode ser realizada a partir da resposta coletiva de sensores com seletividade cruzada parcial, dispensando o emprego de receptores altamente específicos para cada analito. Além disso, essa abordagem introduziu o conceito de análise baseada em padrões de resposta, estabelecendo fundamentos para o processamento computacional de sinais químicos complexos e contribuindo para a difusão do termo *electronic nose* (nariz eletrônico) na literatura científica.

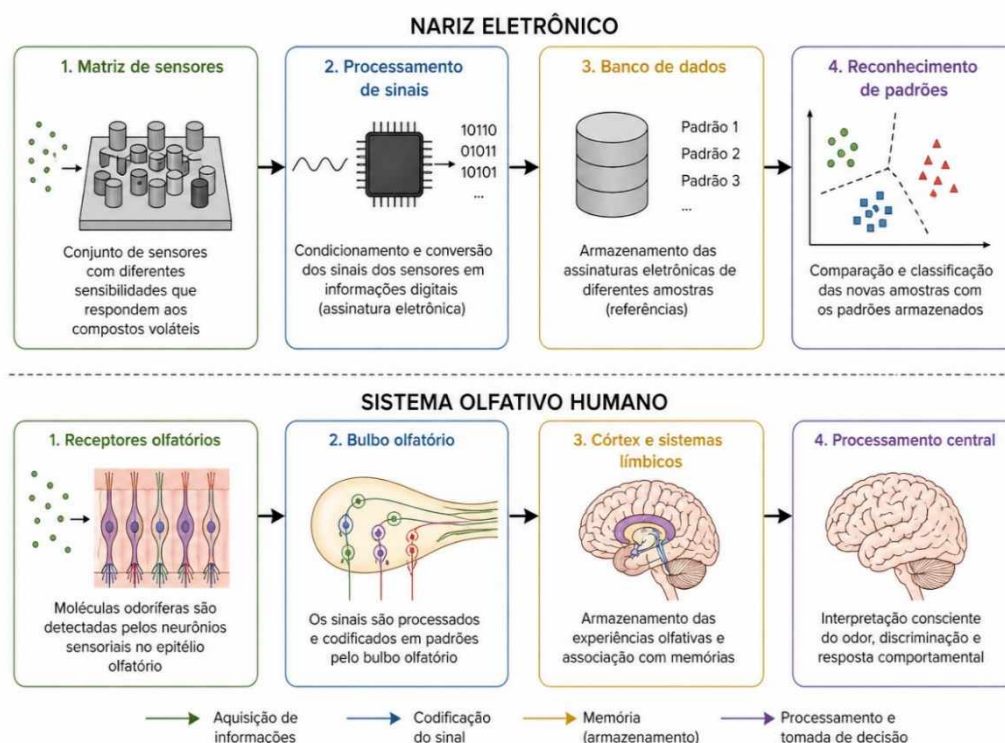
A partir desse marco, o campo passou a se desenvolver de forma interdisciplinar, impulsionado pelos avanços nas áreas de eletrônica, ciência da computação, bioquímica e química. Ao longo das décadas seguintes, esse progresso tecnológico resultou em um crescimento expressivo do interesse científico, evidenciado pela realização de workshops e conferências especializadas, incluindo o primeiro evento dedicado exclusivamente ao tema no início da década de 1990 (8).

Diante desse desenvolvimento, os narizes eletrônicos passaram a ser definidos como dispositivos cujo funcionamento se baseia na simulação do sistema olfativo de mamíferos, utilizando diferentes elementos sensores associados a técnicas de reconhecimento de padrões. Esses sistemas permitem a identificação tanto de odores simples quanto de misturas complexas, operando com base na resposta global do conjunto de sensores, sem a necessidade de identificação individual de cada composto presente na amostra (24).

Do ponto de vista instrumental, um sistema de nariz eletrônico é composto, de modo geral, por três elementos principais: o sistema de amostragem, responsável pela manipulação e introdução da amostra; o conjunto de sensores, que responde à interação com os compostos voláteis; e o sistema computacional, encarregado do armazenamento, pré-processamento e análise dos dados obtidos (13). Em muitos casos, esses dispositivos utilizam sensores baseados em óxidos metálicos, cujas respostas são empregadas para gerar um padrão de resposta característica da amostra, em função de sua composição química (13,24).

A instrumentação dos narizes eletrônicos, conforme ilustrado na Figura 1, é tradicionalmente composta por quatro módulos principais: matriz de sensores, unidade de processamento de sinais, banco de dados e sistema de reconhecimento de padrões. Esses componentes estabelecem uma analogia funcional com o sistema olfativo humano, correspondendo, respectivamente, à detecção pelos receptores olfativos, à codificação dos sinais no bulbo olfatório, ao armazenamento na memória e ao processamento das informações no sistema nervoso central (8,13,24).

Figura 1 - Arquitetura do nariz eletrônico inspirado no sistema olfativo biológico



Fonte: Elaborado pela autora com auxílio de inteligência artificial, adaptado de Gardner e Bartlett (1994) e Suslick et al. (2010).

Além disso, os avanços tecnológicos possibilitaram o desenvolvimento de dispositivos capazes de quantificar e descrever compostos voláteis provenientes de diferentes fontes, ampliando significativamente seu campo de aplicação. Esses sistemas permitem a realização de medições em tempo real, inclusive em condições prolongadas ou em ambientes potencialmente perigosos para o operador. Ademais, diferentemente de muitos métodos analíticos convencionais, os narizes eletrônicos possibilitam a avaliação global de amostras complexas sem a necessidade de individualização de cada espécie química presente na mistura (24,25,26).

Os narizes eletrônicos têm sido empregados em uma ampla variedade de setores industriais e científicos, incluindo as áreas automotiva, alimentícia, de embalagens, cosméticos, farmacêutica, biomédica e de química analítica. Na área médica, por exemplo, esses dispositivos vêm sendo investigados para a detecção de câncer de pulmão (27), análise de odores nas axilas (28) e triagem

de insuficiência cardíaca (29,30). No setor alimentício, destacam-se aplicações relacionadas ao monitoramento de processos de maturação de alimentos, incluindo o estudo da produção de compostos voláteis durante as diferentes fases de amadurecimento de tomates (31), bem como a avaliação da maturação pós-colheita de frutos, como o pêssego (32).

Diante dessa ampla versatilidade de aplicações, destaca-se o princípio de funcionamento desses dispositivos, baseado em um conjunto de sensores de gases que, ao entrarem em contato com compostos voláteis, promovem alterações em uma ou mais propriedades físico-químicas dos materiais sensores. Essas alterações são convertidas em sinais elétricos E, quando integradas a sistemas de reconhecimento de padrões, permitem detectar, classificar e, em alguns casos, quantificar compostos voláteis presentes em diferentes amostras (33).

Nesse contexto, o desempenho do nariz eletrônico está diretamente relacionado ao princípio de funcionamento dos sensores que o compõem. Os COVs podem interagir com a superfície desses sensores por diferentes mecanismos, tais como adsorção, absorção, quimissorção ou coordenação. A natureza dessas interações constitui um parâmetro crítico para o comportamento geral da plataforma, uma vez que o desempenho analítico de sensores químicos está diretamente condicionado ao equilíbrio entre propriedades como confiabilidade, sensibilidade, robustez, seletividade e reversibilidade.

Neste sentido, a intensidade das interações intermoleculares deve ser controlada: interações excessivamente fortes tendem a comprometer a reversibilidade do processo de reconhecimento, limitando a regeneração do sítio ativo e prejudicando a reutilização do sensor. Por outro lado, interações demasiadamente fracas reduzem a estabilidade do complexo analito–receptor, acarretando perda de seletividade e diminuição da capacidade discriminativa do sistema (34).

Assim, para aplicações em narizes eletrônicos, é fundamental que os sensores de gases apresentem seletividade parcial aos analitos, permitindo que o conjunto sensor gere uma resposta cruzada característica. Essas respostas coletivas formam padrões específicos associados às amostras analisadas, os quais podem ser interpretados por ferramentas quimiométricas.

Dessa forma, os narizes eletrônicos podem ser compreendidos como plataformas analíticas multissensoriais baseadas na geração de padrões de resposta. Nesses sistemas, a informação química não é obtida pela identificação individual de compostos, mas pela interpretação estatística de sinais coletivos provenientes de arranjos de sensores de sensibilidade cruzada. Essa abordagem permite a transformação de sinais complexos e de alta dimensionalidade em representações estruturadas, viabilizando a discriminação de amostras com base em suas assinaturas voláteis. Assim, o desempenho desses dispositivos depende intrinsecamente da integração entre o arranjo sensorial e os métodos quimiométricos capazes de extrair informações relevantes a partir de dados altamente correlacionados, consolidando os narizes eletrônicos como ferramentas promissoras para análise de matrizes complexas em diferentes áreas da química analítica.

1.5 ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS OU OPTOELETRÔNICOS.

O avanço das técnicas de sensoriamento químico tem impulsionado o desenvolvimento de sistemas analíticos independentes de respostas elétricas, configurando alternativas promissoras aos narizes eletrônicos convencionais. Assim, destacam-se os sensores ópticos, cujo princípio de funcionamento baseia-se em alterações colorimétricas ou fluorescentes decorrentes de interações intermoleculares entre cromóforos ou fluoróforos e os respectivos analitos. A integração desses sensores a técnicas de aquisição e processamento de imagens digitais possibilitou o desenvolvimento de plataformas analíticas capazes de gerar perfis de resposta característicos para diferentes substâncias químicas, estabelecendo uma abordagem biomimética inspirada nos sistemas gustativo e olfativo biológicos (35).

Dentre essas tecnologias, os narizes e línguas optoeletrônicas, também denominados arranjos de sensores colorimétricos (ASC) constituem sistemas analíticos baseados em conjunto de elementos sensores de reatividade cruzada, capazes de gerar padrões multivariados de resposta característicos para diferentes analitos (36). Nesses dispositivos, a interação química entre os

compostos de interesse e os elementos sensores promovem alterações mensuráveis de cor, frequentemente registradas por sistemas de aquisição de imagens digitais. Diferentemente dos narizes eletrônicos tradicionais, cuja resposta está predominantemente associada a processos de adsorção física em superfícies semicondutoras ou polímeros condutores, os sistemas optoeletrônicos exploram múltiplos mecanismos de interação, incluindo equilíbrios ácido-base, ligações de hidrogênio, interações dipolares, complexação, processos redox e alterações de polaridade do meio. Essa diversidade de mecanismos de interação contribui significativamente para o aumento da informação química obtida por unidade sensorial, favorecendo a sensibilidade e a seletividade analítica do sistema, com capacidade de detecção de compostos em níveis traço, frequentemente na ordem de partes por bilhão (ppb) e, em aplicações mais sensíveis, partes por trilhão (ppt) (35).

A resposta analítica desses sistemas resulta da aquisição simultânea dos sinais produzidos por todos os elementos da matriz sensorial após exposição ao analito ou misturas complexas. O conjunto dessas respostas gera um padrão de resposta característico, que pode ser utilizado para discriminação, classificação e reconhecimento de substâncias por meio de métodos quimiométricos e algoritmos de aprendizado de padrões. Essa estratégia permite a diferenciação de amostras quimicamente semelhantes sem a necessidade de identificação individual dos constituintes da matriz, sendo particularmente vantajosa em matrizes complexas e sistemas não direcionados (37,38).

Cada reagente colorimétrico utilizado como elemento sensor nesses arranjos deve possuir um centro ativo capaz de interagir com os analitos ou grupos funcionais de interesse, associado a um cromóforo conjugado responsável pela resposta óptica do sistema. A resposta colorimétrica observada decorre das interações intermoleculares entre o analito e o centro ativo do corante, promovendo alterações no estado eletrônico do cromóforo e resultando em variações cromáticas mensuráveis (36).

Assim, a interação dos analitos com diferentes corantes quimiorresponsivos presentes no arranjo colorimétrico gera padrões de resposta característicos e reprodutíveis, equivalentes a impressões digitais cromáticas para cada odorante ou mistura complexa. Essa estratégia fundamenta-se no

conceito de sensores de reatividade cruzada, nos quais a informação analítica é obtida a partir da resposta coletiva de múltiplos elementos sensoriais, em contraste com sistemas baseados em seletividade molecular estrita (35,39,40).

Diversos estudos têm sido reportados na literatura, consolidando os arranjos de sensores colorimétricos como ferramentas analíticas versáteis e de ampla aplicabilidade. A Tabela 1 apresenta exemplos de trabalhos que empregam esses sistemas, utilizando como sinal analítico padrões RGB extraídos a partir de imagens digitais. Os dispositivos mais utilizados para aquisição das imagens incluem câmeras charge-coupled device (CCD), complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS), scanners de imagem e smartphones, os quais permitem análises rápidas, portáteis e de baixo custo instrumental. Essas abordagens têm sido aplicadas em diferentes áreas, incluindo detecção de explosivos, monitoramento ambiental, análise de compostos orgânicos voláteis, identificação de microrganismos e controle de qualidade de alimentos e bebidas. Nesses sistemas, a interação entre os compostos químicos e os corantes sensores gera respostas colorimétricas digitalizáveis, permitindo a extração de descritores multivariados para discriminação e reconhecimento das amostras analisadas (38,41,39).

Tabela 1- Aplicações de sensores colorimétricos baseados em imagens digitais RGB

Substratos	Aquisição das imagens	Número de corantes	Matrizes	Referências
Filme polimérico PET	Scanner de mesa	16	Açúcares e adoçantes	(25)
Membrana Polimérica	Scanner de mesa	25	Refrigerantes comerciais	(42)
Matriz sol-gel (Ormosil)	Scanner de mesa	36	VOCs industriais	(43)
Filme polimérico	Scanner de mesa	36	VOCs de culturas de Bactérias	(44)
Papel celulósico (μ PAD)	Smartphone	3	Explosivos (TATP, TNT, RDX, etc.)	(45)
Papel funcionalizado com nanopartículas	Smartphone	12	Pesticidas organofosforados (malathion, parathion, chlorpyrifos, diazinon)	(46)
Papel funcionalizados com Nanopartículas de AuNPs e AgNPs	Smartphone	6	Carne bovina, suína, frango e peixe (deterioração)r	(47)
Papel celulósico (μ PAD)	Smartphone	6	Bebidas (alcalóides)	(48)
Filmes biodegradáveis de amido	Smartphone	10	Carnes (bovina, suína e de frango)	(49)
Papel celulósico (μ PAD)	Scanner	12	Azeite de oliva	(50)

Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar da ampla utilização de ASC baseados em aquisição de imagens digitais, o desempenho analítico desses sistemas é influenciado por condições experimentais associadas ao processo de aquisição da imagem, especialmente iluminação, posicionamento da amostra e características do dispositivo utilizado.

Essas condições podem induzir variações sistemáticas nos sinais colorimétricos, afetando a reprodutibilidade e a comparabilidade entre diferentes estudos.

Nos arranjos colorimétricos baseados em imagens digitais, o modelo RGB é uma das formas mais utilizadas para converter as variações de cor em informações analíticas. Esse modelo representa a cor em um espaço tridimensional definido pelas componentes vermelho (red, R), verde (green, G) e azul (blue, B) (51). Em sistemas colorimétricos, a resposta analítica resulta de processos de absorção e/ou refletância distribuídos ao longo de um espectro contínuo, sendo reduzida a três bandas espectrais largas correspondentes a esses canais. Essa compressão implica perda de informação espectral, o que pode comprometer a discriminação de espécies químicas com respostas parcialmente sobrepostas no espaço de cor, especialmente em matrizes complexas, nas quais pequenas variações experimentais podem não ser devidamente resolvidas.

Considerando essas limitações, o uso de sensores ópticos multicanais tem se consolidado como uma alternativa promissora para sistemas fotométricos baseados em reações colorimétricas, uma vez que disponibilizam um maior número de bandas de detecção e, conseqüentemente, uma caracterização mais detalhada da resposta espectral das amostras. Em comparação aos sensores RGB convencionais, esses dispositivos fornecem uma quantidade significativamente maior de informação espectral, o que resulta em melhor desempenho analítico, com aumento da sensibilidade, da seletividade e da capacidade de discriminação entre diferentes concentrações e espécies químicas. Dessa forma, os sensores multicanais possibilitam respostas mais informativas e robustas em determinações colorimétricas, ampliando a extração de informação química e reduzindo a dependência de abordagens quimiométricas complexas para a diferenciação de amostras (52).

Em resposta a essas limitações, a disponibilidade de sensores espectrais multicanais comerciais, como os AS7262, AS7263, AS7265x e AS7341, tem impulsionado o desenvolvimento de uma nova geração de fotômetros e espectrofotômetros portáteis de baixo custo. Esses dispositivos incorporam múltiplos fotodetectores com filtros espectrais integrados de banda estreita, permitindo a aquisição da intensidade luminosa em diferentes regiões do

espectro visível e, em alguns modelos, também do infravermelho próximo (53,54).

Em virtude dessas características, os sensores multicanais vêm sendo empregados no desenvolvimento de instrumentos ópticos compactos para determinações por absorbância e reflectância, apresentando desempenho analítico comparável ao de equipamentos laboratoriais convencionais em aplicações ambientais, alimentícias e biomédicas (55,56). Entre esses dispositivos, o AS7341 tem recebido especial destaque devido ao maior número de canais espectrais, à elevada integração eletrônica e ao baixo custo, sendo empregado na construção de fotômetros de reflectância, espectrofotômetros portáteis e plataformas automatizadas para aquisição de respostas colorimétricas, proporcionando maior capacidade de discriminação química e maior riqueza de informação espectral (52).

Além da limitação relacionada à aquisição dos sinais ópticos, a interpretação dos dados gerados por esses arranjos também exige métodos robustos de tratamento multivariado. Isso ocorre porque os padrões colorimétricos obtidos dependem da análise conjunta das respostas produzidas pelos diferentes elementos sensores. Dessa forma, métodos quimiométricos e técnicas de reconhecimento de padrões, incluindo algoritmos supervisionados e não supervisionados, têm sido amplamente empregados para aumentar a capacidade discriminante desses sistemas analíticos.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento e fabricação de sistemas olfativos artificiais baseados em narizes eletrônicos e narizes/línguas optoeletrônicas e aplicação para a discriminação de misturas líquidas e voláteis

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo I — Desenvolvimento de nariz eletrônico portátil de baixo custo

- i. Desenvolver um nariz eletrônico portátil de baixo custo baseado em um arranjo de sensores eletrônicos integrados a um microcontrolador de código aberto;
- ii. Implementar um sistema de aquisição, armazenamento e processamento de sinais utilizando a plataforma Arduino IDE;
- iii. Avaliar a resposta do arranjo de sensores frente a diferentes compostos orgânicos voláteis em soluções padrão;
- iv. Aplicar métodos quimiométricos, como Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento Hierárquico, para a exploração dos dados e o reconhecimento de padrões;
- v. Investigar a capacidade de discriminação do sistema frente aos compostos analisados, com base nas assinaturas de resposta geradas pelo arranjo de sensores.

Capítulo II — Desenvolvimento de sistema optoeletrônico colorimétrico automatizado

- i. Desenvolver um arranjo de sensores colorimétricos em papel utilizando corantes indicadores sensíveis a variações de pH do meio;

- ii. Utilizar uma plataforma automatizada, denominada Smart Pad, empregando um sensor óptico multicanal como alternativa aos sistemas convencionais baseados no modelo de cores RGB;
- iii. Comparar os resultados obtidos pela Smart Pad contendo sensor óptico multicanal com aqueles obtidos por meio do modelo de cores RGB;
- iv. Avaliar a aplicação do sistema na detecção e discriminação de amostras alimentícias;
- v. Aplicar ferramentas quimiométricas, incluindo Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento Hierárquico, para interpretação e reconhecimento de padrões.

Capítulo I

DESENVOLVIMENTO DE UM NARIZ ELETRÔNICO BASEADO EM SENSORES MOX PARA DISCRIMINAÇÃO DE COVs

3 ARRANJO DE SENSORES ELETRÔNICOS

Neste Capítulo 1, são apresentados os fundamentos teóricos que sustentam o desenvolvimento do sistema de nariz eletrônico proposto neste trabalho. São abordados os princípios de funcionamento dos sistemas olfativos artificiais, os mecanismos de detecção baseados em sensores semicondutores de óxidos metálicos, com ênfase nos sensores da série MQ, bem como os principais fatores operacionais que influenciam o desempenho analítico desses dispositivos. Também são discutidas aplicações descritas na literatura que evidenciam o potencial dos narizes eletrônicos na detecção e discriminação de compostos orgânicos voláteis em diferentes matrizes.

Com base nesses fundamentos, este capítulo tem como objetivo descrever o desenvolvimento e a otimização da plataforma de nariz eletrônico proposta, contemplando a construção do dispositivo experimental, a avaliação da estabilidade operacional, a definição das condições de amostragem e aquisição dos sinais, a otimização dos parâmetros experimentais e do pré-processamento dos dados, culminando na aplicação da plataforma para a discriminação de compostos orgânicos voláteis por meio de ferramentas quimiométricas, como a Análise de Componentes Principais e a Análise Hierárquica de Agrupamento.

3.1.1 PRINCÍPIOS OPERACIONAIS E CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES

Os narizes eletrônicos utilizam arranjos de sensores com resposta cruzada, capazes de mimetizar funcionalmente receptores olfativos biológicos na detecção de compostos voláteis presentes em uma amostra. Diferentemente dos sensores químicos convencionais, projetados para detecção seletiva de analitos específicos, os sensores empregados nesses sistemas apresentam sensibilidade parcial a diferentes espécies químicas. Essa característica permite a geração de padrões multivariados de resposta, os quais podem ser processados por métodos computacionais de reconhecimento de padrões para discriminação e classificação de misturas gasosas complexas (8).

Embora os sistemas de nariz eletrônico tenham apresentado avanços significativos e ampla utilização em diferentes áreas analíticas, a aplicação dessas plataformas em determinados contextos ainda pode ser limitada pela complexidade instrumental e pelos custos associados à aquisição, operação e manutenção dos sistemas disponíveis comercialmente. Essas plataformas frequentemente incorporam arranjos sensores específicos, sistemas automatizados de amostragem, controle das condições experimentais, circuitos eletrônicos dedicados à aquisição e ao dos sinais, além de ferramentas computacionais para processamento e interpretação dos dados. A integração desses diferentes módulos possibilita maior controle das condições analíticas e contribui para a obtenção de respostas mais consistentes em aplicações que exigem elevado controle instrumental; entretanto, também resulta em maior complexidade operacional e aumento dos custos associados ao uso desses equipamentos (11,34,57).

Considerando essas limitações, estratégias voltadas ao desenvolvimento de plataformas alternativas de nariz eletrônico têm explorado o uso de sensores quimiorresistivos baseados em óxidos metálicos semicondutores, integrados a sistemas eletrônicos compactos e ferramentas quimiométricas de reconhecimento de padrões. Esses dispositivos apresentam vantagens relevantes para aplicações de baixo custo, incluindo maior simplicidade na construção, facilidade de integração eletrônica e capacidade de formação de matrizes sensoras.

Apesar dessas vantagens, esses sensores apresentam limitações associadas à seletividade individual dos elementos sensores e à influência de fatores ambientais. Entretanto, a aplicação de métodos multivariados de reconhecimento de padrões permite interpretar os sinais gerados pelo conjunto sensor, possibilitando a discriminação de compostos voláteis em diferentes matrizes (34,58). Dessa forma, sistemas baseados em sensores MOX de baixo custo constituem uma abordagem complementar às plataformas instrumentais convencionais, ampliando a possibilidade de desenvolvimento de dispositivos portáteis e acessíveis para aplicações analíticas específicas (58).

De modo geral, o funcionamento desses sistemas baseia-se no estabelecimento de uma linha de base em uma atmosfera de referência, a partir

da qual são monitoradas as variações elétricas decorrentes da exposição aos analitos voláteis. As alterações individuais produzidas no conjunto sensor constituem assinaturas químicas características, passíveis de interpretação por ferramentas quimiométricas aplicadas à identificação e análise comparativa das amostras (13,11).

Sensores de gases constituem dispositivos formados, em geral, por uma camada sensível associada a um transdutor, responsáveis pela conversão de interações químicas entre espécies gasosas e o material ativo em sinais mensuráveis, tais como variações de resistência elétrica, corrente, potencial, frequência ou propriedades ópticas. O princípio fundamental desses dispositivos baseia-se na transdução de um estímulo químico em resposta eletrônica quantificável, permitindo a detecção e o monitoramento de compostos gasosos em diferentes condições analíticas (59,60).

Diversas tecnologias têm sido empregadas para a detecção de gases, destacando-se os sensores semicondutores de óxidos metálicos, sensores catalíticos, eletroquímicos, ópticos e acústicos. Cada uma dessas abordagens apresenta particularidades quanto ao mecanismo de detecção, faixa operacional, seletividade e sensibilidade, sendo sua escolha dependente da natureza da aplicação e das características físico-químicas dos analitos de interesse (11).

Nas últimas décadas, a aplicação de sensores de gases integrados a sistemas inteligentes de monitoramento tem despertado crescente interesse no meio acadêmico e no setor industrial, impulsionado pela demanda por dispositivos portáteis, de baixo custo e capazes de realizar análises em tempo real. Essas plataformas têm sido aplicadas em diferentes áreas, incluindo monitoramento ambiental, controle de processos industriais, segurança ocupacional, diagnóstico médico não invasivo, avaliação da qualidade do ar interno e aplicações automotivas (61).

O desempenho analítico de um sensor de gás é usualmente avaliado a partir de parâmetros como sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e recuperação, reversibilidade, estabilidade operacional, consumo energético e custo de fabricação. A sensibilidade corresponde à magnitude da variação do sinal em função da concentração do analito; a seletividade está relacionada à

capacidade do sensor ou da matriz sensora de responder de maneira diferenciada a diferentes espécies químicas, permitindo a discriminação de analitos ou padrões voláteis na presença de possíveis interferentes; o tempo de resposta está relacionado ao intervalo necessário para que o sensor alcance uma fração significativa do sinal de equilíbrio após exposição ao analito; enquanto a reversibilidade expressa a capacidade de retorno às condições basais após a remoção do estímulo químico. Adicionalmente, propriedades de adsorção superficial influenciam diretamente a eficiência de interação entre o analito e a camada sensível, afetando a resposta analítica do dispositivo (11,62,60). A Figura 2 apresenta a classificação dos principais métodos de detecção de gases, organizados em duas categorias principais: métodos baseados em variações elétricas associadas a diferentes materiais e métodos baseados em outros tipos de variação.

Figura 2 - Esquema representativo das principais tecnologias utilizadas para detecção de gases.



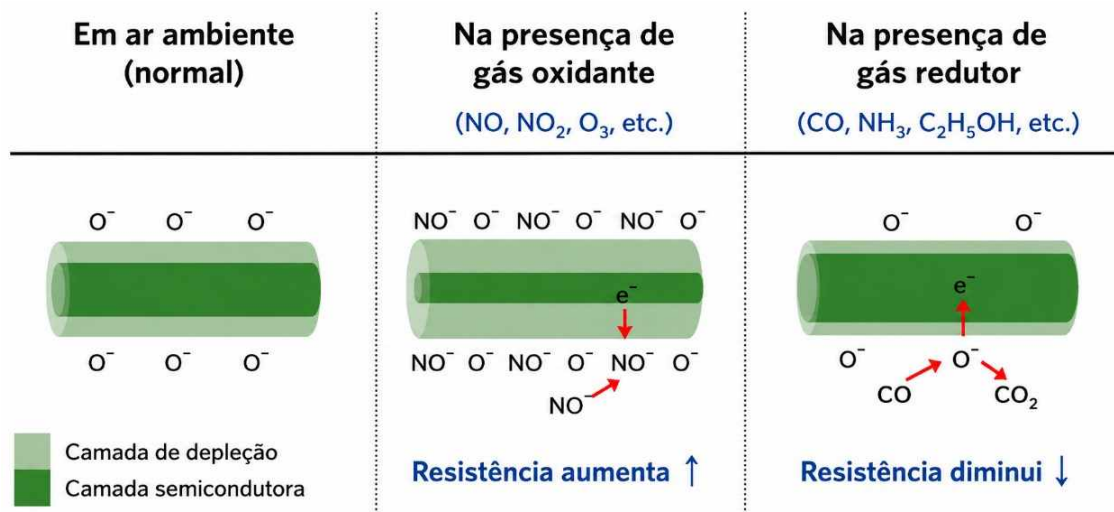
Fonte: Adaptado de Liu et al. (2012).

3.1.2 SENSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS

Entre as diferentes tecnologias empregadas no sensoriamento de gases, os sensores semicondutores baseados em óxidos metálicos têm se destacado por operarem a partir da variação da condutância elétrica da camada sensível quando expostos a diferentes espécies gasosas. Esses dispositivos são constituídos por um filme semicondutor de óxido metálico depositado sobre um substrato cerâmico, o qual atua como camada ativa de detecção. No que se refere à sua estrutura morfológica, esses filmes podem ser classificados em filmes finos ou espessos, variando tipicamente de dezenas a centenas de nanômetros ($\approx 10\text{--}300\text{ nm}$) no caso de filmes finos, até alguns micrômetros ou dezenas de micrômetros ($\approx 1\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$) em dispositivos do tipo *thick film*, dependendo do método de deposição e da arquitetura do sensor. Para o funcionamento adequado, esses dispositivos são operados em temperaturas elevadas, geralmente entre $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, condição necessária para promover a quimissorção de espécies de oxigênio na superfície do material semicondutor e favorecer as reações de oxidação e redução responsáveis pelo mecanismo de detecção. A resistência elétrica do sensor varia na presença de compostos voláteis, sendo sua resposta dependente da natureza química da molécula detectada e do tipo de óxido metálico empregado em sua fabricação (61,63,64).

Além das características que favorecem sua integração em sistemas de detecção de gases, os sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores apresentam respostas elétricas governadas por interações superficiais entre o material sensível e as espécies gasosas (65). O princípio de transdução desses dispositivos é ilustrado na Figura 3, que evidencia as modificações nas propriedades elétricas superficiais decorrentes das interações gás-superfície

Figura 3 - Sensores do tipo MOX em ar comum, gases oxidantes e gases redutores



Fonte: (BAK, 2019), adaptado.

Em atmosfera ambiente (ar), moléculas de oxigênio são quimissorvidas na superfície do semicondutor e atuam como espécies receptoras de elétrons, promovendo sua captura a partir da banda de condução e originando espécies aniônicas adsorvidas, como (O_2^- , O^- e O^{2-}), cuja predominância depende da temperatura de operação. Esse processo leva à formação de uma camada de depleção eletrônica na região superficial do semicondutor do tipo-n, na qual ocorre a redução da densidade de elétrons. Como consequência, há diminuição da disponibilidade de portadores livres para condução elétrica, o que resulta no aumento da resistência elétrica do material (11,64).

Quando exposto a analitos redutores, particularmente compostos orgânicos voláteis, ocorrem reações de oxirredução na interface gás-sólido entre as moléculas desses gases e as espécies aniônicas de oxigênio previamente adsorvidas. Essas reações promovem a restituição de elétrons para o material sensor, ocasionando a contração da camada de depleção e o consequente aumento da condutividade elétrica do óxido. Em contraste, a exposição a espécies oxidantes, como NO_2 e O_3 , intensifica a extração de

elétrons da superfície, ampliando a resistência nas junções entre as partículas e resultando no incremento da resistência elétrica do dispositivo. A amplitude da resposta elétrica está diretamente relacionada à cinética superficial de adsorção e dessorção, à natureza química do analito, à microestrutura do óxido metálico e à temperatura de operação. O tempo de resposta usualmente se situa entre 10 e 120 segundos, dependendo das condições experimentais e da composição do material sensor (66,62).

Esse fenômeno de modulação da condutividade elétrica, governado por processos interfaciais de transferência de carga, constitui a base físico-química da transdução em sensores MOX e fundamenta sua ampla aplicação na detecção de Compostos Orgânicos Voláteis, em sistemas de monitoramento ambiental e em dispositivos de nariz eletrônico.

Sensores de gás baseados em semicondutores de óxidos metálicos encontram-se amplamente disponíveis no mercado, sendo comercializados em diferentes configurações voltadas à detecção de espécies gasosas. Entre os dispositivos mais difundidos destacam-se os sensores das séries MQ, desenvolvidos pela fabricante chinesa Winsen, e TGS, produzidos pela empresa japonesa Figaro Engineering. Ambas as tecnologias são fundamentadas em semicondutores de óxidos metálicos e apresentam ampla aplicação na detecção de Compostos Orgânicos Voláteis, constituindo alternativas amplamente empregadas em sistemas de monitoramento gasoso e no desenvolvimento de narizes eletrônicos de baixo custo.

3.1.3 SENSORES DA SÉRIE MQ

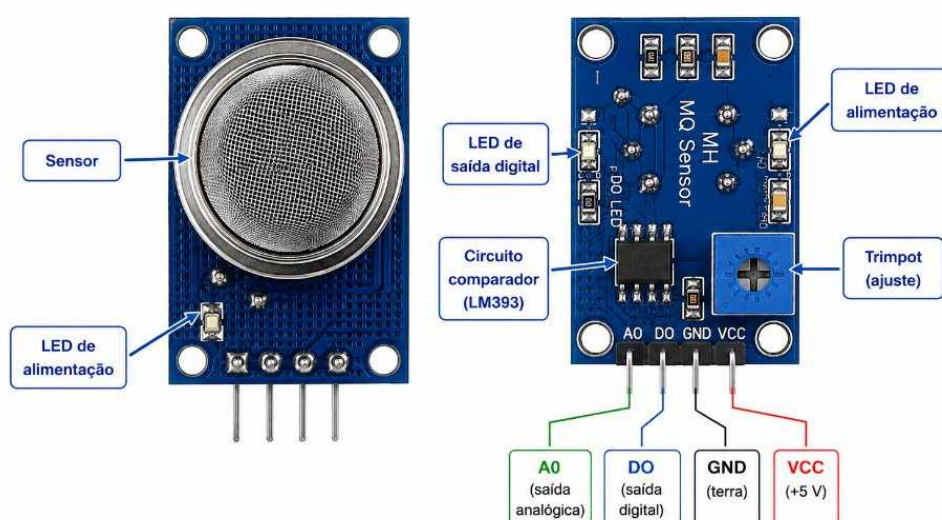
Os sensores de gás da série MQ são dispositivos semicondutores baseados em óxidos metálicos, tipicamente constituídos por SnO_2 como material sensível e equipados com um elemento aquecedor interno responsável por manter a temperatura de operação adequada do filme semicondutor. Esse aquecimento é essencial para garantir a dinâmica de adsorção e dessorção de espécies gasosas e a estabilidade das respostas elétricas, sendo necessária uma etapa inicial de estabilização (*burn-in*) de 24 a 48 horas (64,60).

O princípio de detecção baseia-se na variação da resistência elétrica do material sensível (R_s), usualmente normalizada pela resistência em ar limpo (R_0), originando a razão R_s/R_0 como parâmetro analítico. Esse comportamento está associado às interações gás-superfície características dos sensores MOX e depende de fatores como temperatura de operação e composição da atmosfera (64,60).

Apesar da ampla utilização em sistemas de detecção de gases, os sensores MQ apresentam limitações relacionadas à baixa seletividade, interferência entre espécies gasosas, influência da umidade relativa e deriva da linha de base. Entretanto, sua elevada sensibilidade a compostos orgânicos voláteis e disponibilidade comercial favorecem sua aplicação em estudos envolvendo reconhecimento de padrões em matrizes sensoras (67).

Entre os sensores comerciais disponíveis, destacam-se também os dispositivos da série TGS (Figaro Engineering), ambos fundamentados em tecnologia MOX. Nesta tese, a escolha pelos sensores da série MQ está relacionada à sua disponibilidade comercial e adequação ao desenvolvimento da plataforma experimental proposta. A Figura 4 apresenta a estrutura do módulo sensor MQ-X utilizado neste estudo, destacando seus principais componentes elétricos e terminais de conexão.

Figura 4 - Módulo do sensor MQ-X



Fonte: Elabora pela autora

O módulo sensor é constituído por um elemento sensível baseado em óxido metálico semiconductor, responsável pela detecção de espécies gasosas por meio da variação da resistência elétrica do material. Além disso, apresenta um circuito comparador LM393, utilizado para geração do sinal digital, um potenciômetro de ajuste (trimpot) para controle do limiar de sensibilidade e terminais destinados à alimentação elétrica e à aquisição dos sinais analógico e digital. Essa configuração permite a comunicação do sensor com sistemas de aquisição e controle, possibilitando sua utilização na detecção dos COVs. Esses dispositivos apresentam sensibilidade a vapores orgânicos em concentrações na faixa de partes por milhão (ppm) e, em alguns casos, partes por bilhão (ppb), dependendo da espécie química e das condições operacionais do sistema (66).

3.1.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os COVs constituem uma ampla classe de substâncias orgânicas caracterizadas por elevada pressão de vapor e, em geral, baixos pontos de ebulição em condições ambientais, propriedades físico-químicas que favorecem sua transição para a fase gasosa e sua dispersão na atmosfera. Essa definição é amplamente adotada na literatura científica e fundamenta-se tanto em critérios regulatórios estabelecidos por agências ambientais quanto em princípios da Química Analítica Instrumental, nos quais a volatilidade constitui requisito essencial para sua determinação por técnicas analíticas em fase gasosa (68,69,70).

Os COVs podem ser classificados em diferentes grupos funcionais, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos, terpenos e compostos sulfurados, cujas propriedades físico-químicas, como polaridade, massa molecular e reatividade química, influenciam diretamente seus mecanismos de interação com materiais sensores e, conseqüentemente, os perfis de resposta obtidos em sistemas baseados em sensores químicos.

Esses compostos podem ser originados por diferentes processos biológicos, microbiológicos e físico-químicos, incluindo metabolismo celular, fermentação, degradação oxidativa e atividade microbiana. Em matrizes biológicas e alimentícias, os perfis voláteis desempenham papel relevante como

indicadores químicos de qualidade, frescor, maturação e deterioração, sendo frequentemente empregados como marcadores analíticos para avaliação de alterações físico-químicas e microbiológicas (10). Adicionalmente, o monitoramento de COVs apresenta elevada importância ambiental e toxicológica, uma vez que diversas dessas substâncias podem comprometer a qualidade do ar, da água e de sistemas biológicos, além de apresentarem potencial de bioacumulação e biomagnificação ao longo das cadeias tróficas.

Tradicionalmente, a identificação e quantificação de COVs são realizadas por técnicas instrumentais consolidadas, como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), reconhecida por sua elevada sensibilidade, seletividade e capacidade de separação analítica. Entretanto, embora essas metodologias forneçam alta resolução analítica, sua aplicação frequentemente demanda elevado custo instrumental, preparo amostral complexo, infraestrutura laboratorial especializada e tempos prolongados de análise (9).

Como alternativa às abordagens fundamentadas na identificação individual de compostos, estratégias baseadas no reconhecimento global de padrões químicos têm recebido crescente atenção. Nessa perspectiva, sistemas constituídos por matrizes sensoras com respostas cruzadas, associados a métodos quimiométricos de tratamento de dados, permitem avaliar o perfil volátil das amostras como um conjunto de informações químicas. Essa abordagem possibilita a geração de assinaturas características, capazes de auxiliar na discriminação de diferentes matrizes mesmo na presença de misturas complexas e possíveis interferentes.

Dessa forma, a complexidade dos perfis de COVs e a necessidade de métodos analíticos rápidos, acessíveis e capazes de reconhecer padrões químicos justificam o crescente interesse por sistemas de detecção baseados em sensores químicos e narizes eletrônicos. Essas plataformas representam uma alternativa complementar às técnicas instrumentais convencionais, permitindo a análise de compostos voláteis por meio da integração entre resposta sensorial, processamento de sinais e ferramentas de reconhecimento de padrões

3.1.5 APLICAÇÕES DE SISTEMAS DE NARIZ ELETRÔNICO

A análise crítica das aplicações reportadas na literatura evidencia a ampla versatilidade dos sistemas de narizes eletrônicos e consolida essa tecnologia como uma alternativa analítica promissora para a detecção, diferenciação e monitoramento de COVs em matrizes complexas. Nas últimas décadas, avanços no desenvolvimento de materiais sensores, no processamento eletrônico de sinais e no emprego de métodos quimiométricos expandiram significativamente o escopo desses dispositivos, permitindo sua transição do controle de qualidade de alimentos e bebidas para áreas como triagem biomédica, monitoramento ambiental, autenticação de materiais e perícia forense.

Essa diversidade de aplicações reflete tanto a adaptabilidade instrumental desses sistemas frente a diferentes classes de analitos quanto a crescente sofisticação das estratégias de aquisição de dados, que têm viabilizado ganhos substanciais em sensibilidade analítica, seletividade e capacidade discriminatória.

A Tabela 2 sintetiza estudos representativos do estado da arte no desenvolvimento de narizes eletrônicos, correlacionando as principais áreas de atuação, as matrizes estudadas e as arquiteturas sensoriais empregadas. Observa-se uma clara predominância de arranjos baseados em sensores semicondutores de óxidos metálicos (MOS), em razão de sua elevada sensibilidade a frações voláteis, robustez operacional, relativa simplicidade de instrumentação e viabilidade de integração em plataformas portáteis. Paralelamente, abordagens alternativas, baseadas em sistemas ópticos ou no acoplamento instrumental à espectrometria de massas (como os sistemas de varredura por injeção direta de *headspace*), evidenciam a busca contínua por maior especificidade analítica e ganho metrológico.

Tabela 2 - Visão geral das principais áreas de aplicação, matrizes analisadas e tecnologias de narizes eletrônicos reportadas na literatura.

Área de Aplicação	Amostra / Analito	Tecnologia do Sensor / Captura	Referência
Ciência forense e diagnóstico respiratório	Biomarcadores voláteis no hálito humano e compostos forenses	Matrizes multissensoriais (ênfase em sensores MOX)	(71)
Biometria	Odor corporal humano (COVs da pele/suor; aldeídos voláteis)	Matrizes multissensoriais (ênfase em sensores MOX)	(72)
Ciência forense	Resíduos de líquidos inflamáveis	Headspace acoplado à espectrometria de massas (HS-MS) como e-nose	(73)
Controle de qualidade alimentar	Carnes e produtos alimentícios	Nariz eletrônico multissensorial	(74)
Segurança alimentar	Morangos contaminados por fungos	Matriz sensorial química	(75)
Engenharia biomédica	Biomarcadores voláteis	e-nose óptico baseado em filmes de cristais líquidos	(76)
Monitoramento ambiental	Gases poluentes	Sensores semicondutores de óxido metálico	(77)
Indústria alimentícia	Vinho (ácido acético; compostos voláteis associados à deterioração)	Sensores semicondutores de óxido metálico	(78)

Fonte: Elaborado pela autora.

Os estudos apresentados na Tabela 2 evidenciam que os narizes eletrônicos são aplicados em diferentes áreas do conhecimento, impulsionados pela capacidade de analisar perfis complexos de forma rápida e não destrutiva. A diversidade de matrizes investigadas demonstra que o foco dessas plataformas deixou de ser apenas a detecção de gases específicos, passando a

contemplar problemas analíticos que dependem do reconhecimento global de padrões químicos.

Na área biomédica, os trabalhos demonstram o potencial dos narizes eletrônicos para a identificação não invasiva de biomarcadores voláteis associados a diferentes condições fisiológicas e fisiopatológicas, evidenciando perspectivas para aplicações em triagem clínica e diagnóstico precoce. Em biometria e ciência forense, a caracterização de odores corporais e de resíduos de líquidos inflamáveis ilustra a capacidade desses sistemas de diferenciar perfis voláteis complexos, ampliando seu emprego em processos de autenticação e suporte à investigação pericial (73,75,78).

No setor agroalimentar, observa-se uma das aplicações mais consolidadas dessa tecnologia. Os estudos envolvendo carnes, frutas e bebidas demonstram que a análise dos perfis voláteis permite avaliar parâmetros relacionados ao frescor, à deterioração, à contaminação microbiológica e à autenticidade dos produtos. Esses resultados evidenciam que a combinação entre matrizes sensoras e métodos quimiométricos constitui uma estratégia eficiente para o controle de qualidade e o monitoramento de alimentos, fornecendo informações analíticas de maneira rápida e sem destruição da amostra (76,77,79).

Aplicações em monitoramento ambiental reforçam, por sua vez, a versatilidade desses sistemas na detecção de gases poluentes e no acompanhamento da qualidade do ar, demonstrando que diferentes problemas analíticos podem ser abordados por meio da análise de perfis voláteis (79). Em conjunto, esses estudos evidenciam que o desempenho dos sistemas de nariz eletrônico está relacionado não apenas às características dos sensores empregados, mas também à integração entre a arquitetura sensorial, o sistema de aquisição de sinais e as estratégias de processamento dos dados.

Embora diferentes tecnologias sensoras estejam disponíveis, observa-se o predomínio de plataformas baseadas em sensores do tipo MOX, em razão da elevada sensibilidade a compostos voláteis, simplicidade construtiva, robustez operacional e facilidade de integração em sistemas compactos. Paralelamente, abordagens fundamentadas em sensores ópticos ou no acoplamento com técnicas instrumentais, como a espectrometria de massas, evidenciam que a

escolha da arquitetura do sistema deve considerar os requisitos analíticos de cada aplicação, envolvendo aspectos como seletividade, portabilidade, tempo de resposta e custo instrumental. Esse panorama demonstra que o desenvolvimento de narizes eletrônicos envolve um compromisso entre desempenho analítico e viabilidade instrumental, direcionando o desenvolvimento de plataformas cada vez mais acessíveis e adaptadas às diferentes demandas analíticas.

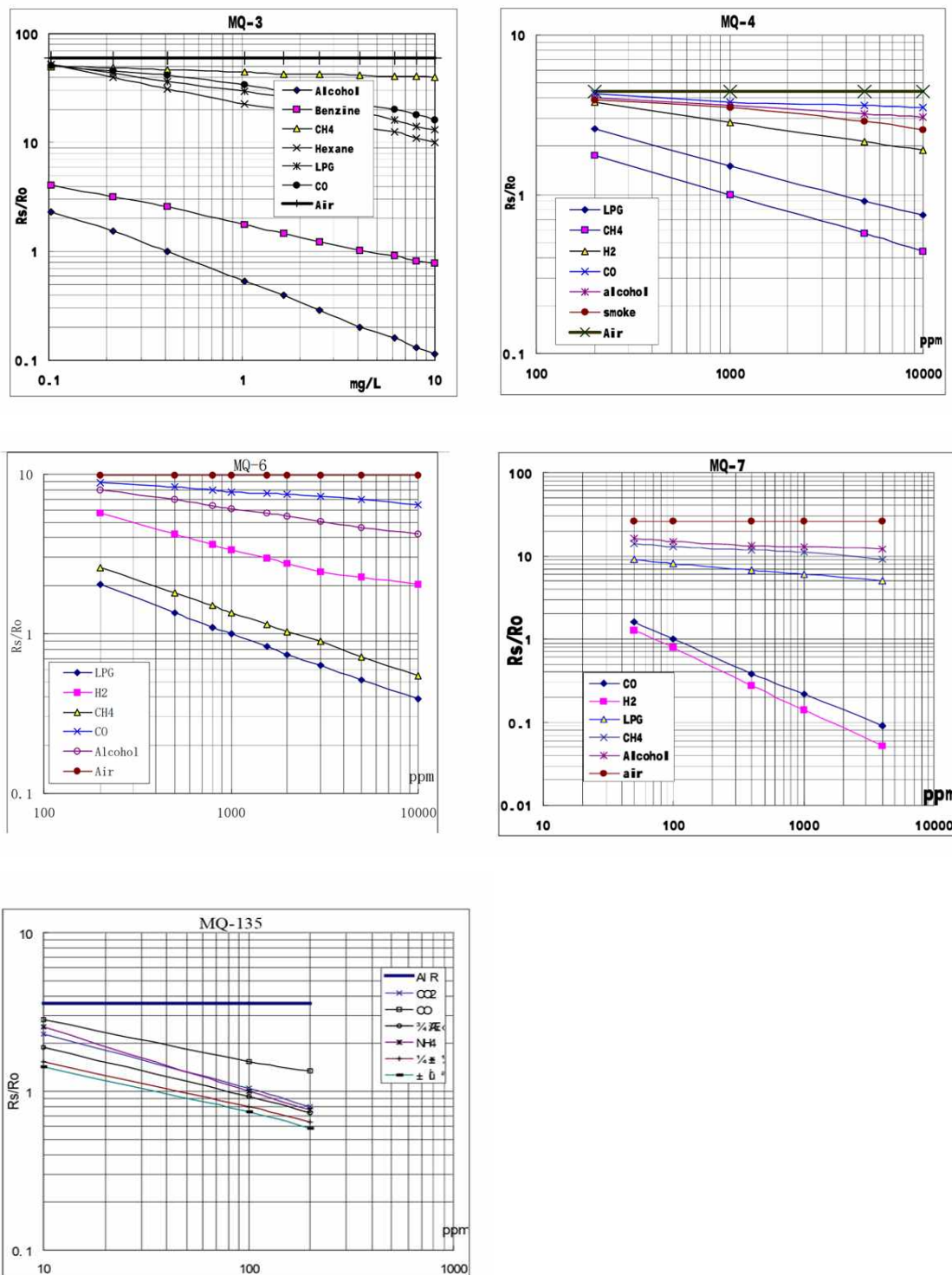
3.2 MATERIAIS E METÓDOS

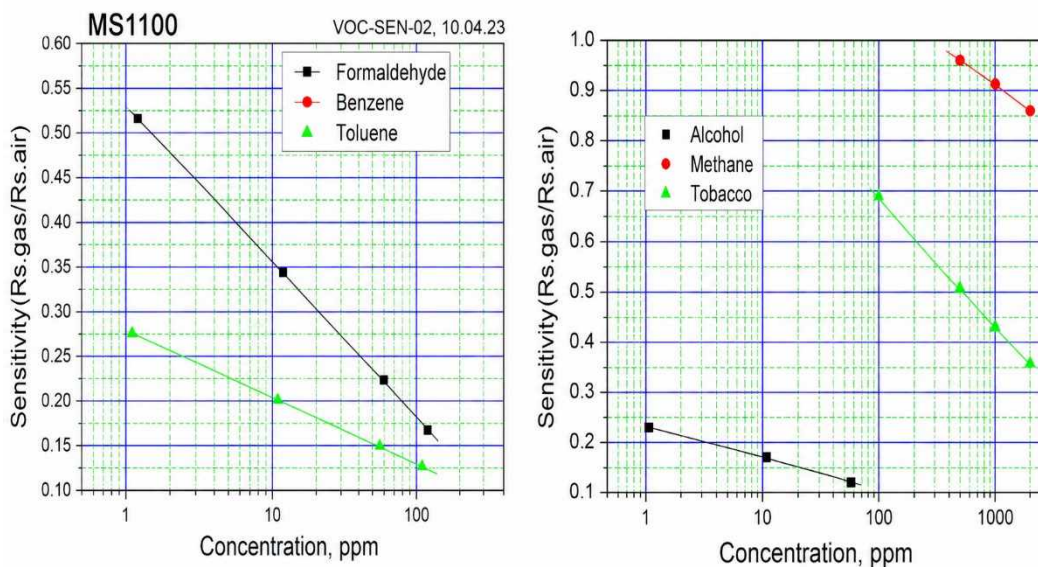
A metodologia desenvolvida neste trabalho foi estruturada em cinco etapas principais: (i) construção da plataforma e-nose, (ii) estabelecimento dos protocolos experimentais, (iii) aquisição e o pré-processamento dos dados, (iv) análise e avaliação dos resultados e (v) aplicação do sistema na análise de diferentes amostras.

3.2.1 ARRANJO SENSORIAL E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Atualmente, os sensores da linha MQ-x destacam-se entre os sistemas automáticos de detecção de gases devido ao seu baixo custo, boa durabilidade e ampla aplicação em monitoramento de compostos gasosos. Esses sensores apresentam resposta a diferentes espécies químicas e comportamento de sensibilidade cruzada, o que os torna adequados para uso em arranjos multissensoriais, como sistemas de nariz eletrônico. As características de resposta e seletividade relativa dos sensores MQ3, MQ4, MQ6, MQ7, MQ135 e MCU1100 são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Curvas de sensibilidade e seletividade relativa dos sensores comerciais do arranjo em função da concentração do gás





Fonte: Adaptado de Hanwei Electronics (dados técnicos do fabricante, curvas de resposta resistiva dos sensores MQ-x)

O e-nose foi constituído por um arranjo de sensores semicondutores de óxido metálico, composto pelos sensores MQ3, MQ4, MQ6, MQ7, MQ135 e MCU1100, selecionados de forma a abranger diferentes classes de gases e compostos orgânicos voláteis. Esses sensores apresentam sensibilidade parcial e sobreposta entre diferentes analitos, característica essencial para a geração de padrões multivariados em sistemas de nariz eletrônico (Figura 6).

Figura 6 - Arranjo de sensores semicondutores de óxido metálico do sistema e-nose e respectivos analitos-alvo



Fonte: Elaborado pela autora

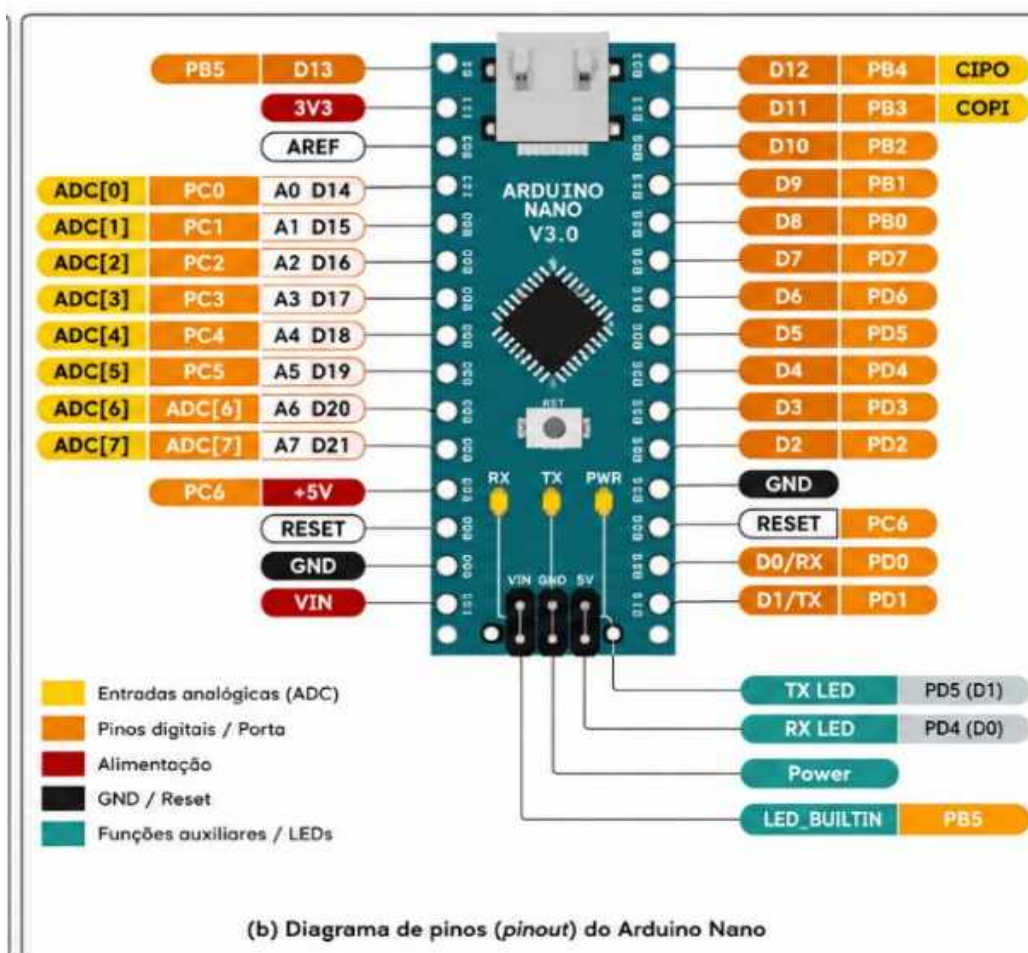
3.2.2 ARQUITETURA ELETRÔNICA E AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema eletrônico foi desenvolvido utilizando a plataforma Arduino Nano, uma placa de dimensões reduzidas, selecionada em razão de sua arquitetura compacta, baixo custo e facilidade de programação, apresentando funcionalidades equivalentes às do Arduino Uno. A placa dispõe de 14 pinos de entrada e saída digital, 6 entradas analógicas, cristal oscilador de 16 MHz, interface USB, botão de reset e entrada para alimentação DC.

Devido à sua configuração compacta, o Arduino Nano permite a montagem em protoboards ou a integração direta em placas de circuito impresso (PCB), contribuindo para a miniaturização e organização do sistema. A programação é realizada em linguagem C/C++, por meio do ambiente de desenvolvimento Arduino IDE, que disponibiliza as ferramentas necessárias para compilação, gravação e depuração do código. Além disso, a placa incorpora um

conversor USB–Serial, possibilitando a comunicação direta com o computador e a execução dos programas sem a necessidade de circuitos adicionais. O microcontrolador opera a uma frequência de 16 MHz, sendo responsável pelo processamento dos sinais e pelo controle das rotinas de aquisição de dados, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Interface do ambiente de desenvolvimento Arduino IDE e diagrama de pinagem (pinout) do Arduino Nano, utilizados no desenvolvimento e implementação da arquitetura eletrônica do sistema proposto.





Fonte: Elaborado pela autora

3.2.3 DESENVOLVIMENTO E PROTOTIPAGEM DA PLACA DE CIRCUITO IMPRESSO

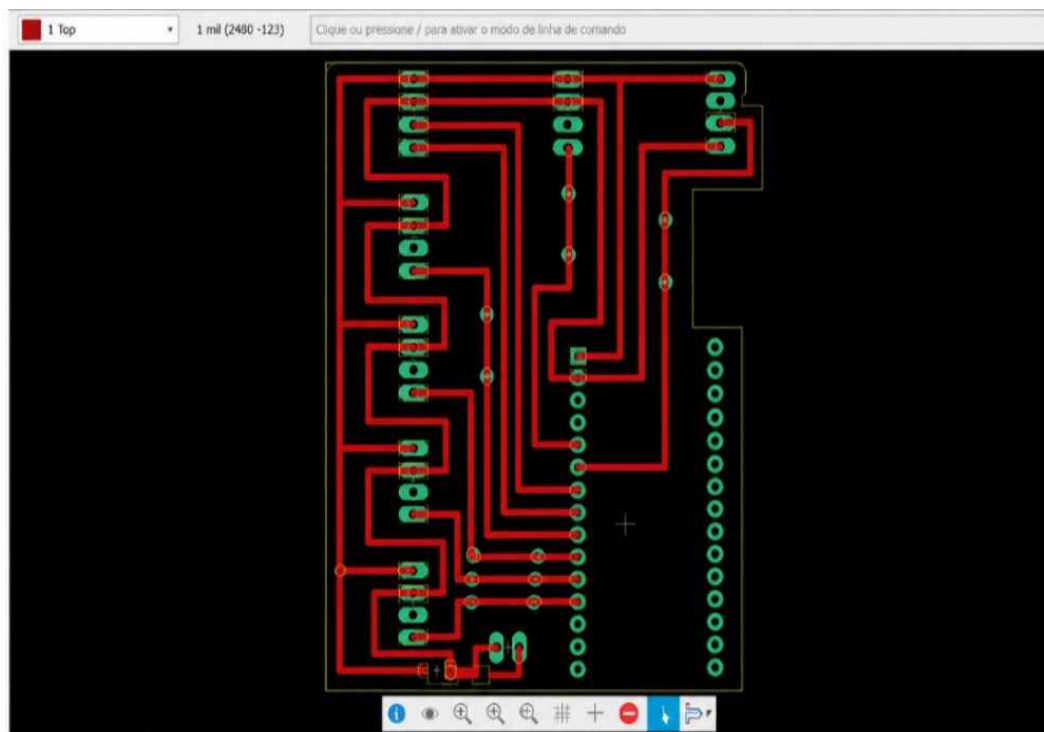
Todos os sensores empregados no sistema operam com tensão nominal de alimentação de 5 V, com tolerância de $\pm 0,2$ V, condição essencial para garantir estabilidade operacional, redução de ruído elétrico e reprodutibilidade das medições. Para assegurar o fornecimento de uma tensão contínua, regulada e adequadamente estabilizada, foi utilizado um módulo regulador de tensão do tipo *step-down* (buck) XL4016, com capacidade de corrente de até 8 A e display integrado. Este conversor DC–DC opera em topologia chaveada de alta eficiência, permitindo a redução controlada da tensão de entrada com baixa dissipação térmica, fornecendo tensão de saída ajustável na faixa de 1,25 a 36 V, a partir de uma tensão de entrada entre 4 e 40 V, com frequência de comutação de 180 kHz.

O projeto da placa de circuito impresso foi desenvolvido no software Autodesk Fusion 360, com a definição do *layout* dos componentes eletrônicos e do roteamento das trilhas condutoras, visando otimização do espaço físico,

organização do circuito e redução de interferências elétricas. A fabricação da PCB foi realizada por meio de técnica de prototipagem artesanal, baseada na transferência térmica do *layout* para a placa de cobre, seguida de corrosão química em solução de perclorato de ferro 42% (m/v) para remoção das regiões não condutoras. Em seguida, foram executados os processos de perfuração e soldagem dos componentes eletrônicos, resultando em uma montagem final robusta, funcional e eletricamente confiável.

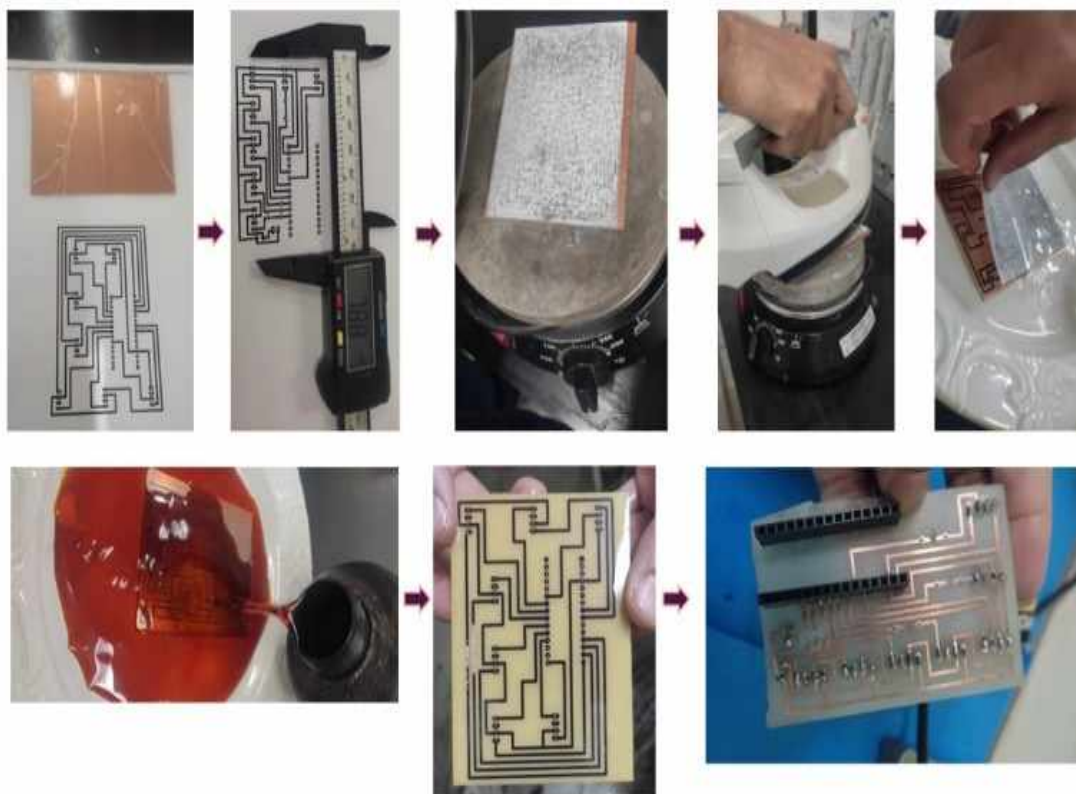
A Figura 8 apresenta a interface de desenvolvimento do *layout* da PCB no Autodesk Fusion 360, evidenciando a disposição dos componentes e o roteamento das trilhas condutoras. A Figura 9 ilustra as etapas de fabricação da placa de circuito impresso, incluindo o processo de transferência térmica, corrosão química e montagem final do circuito.

Figura 8 - Interface de desenvolvimento do layout da placa de circuito impresso no Autodesk Fusion 360, evidenciando a disposição dos componentes eletrônicos e o roteamento das trilhas condutoras.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 9 - Etapas de fabricação da placa de circuito impresso, incluindo o processo de transferência térmica do layout, corrosão química com cloreto de ferro III e montagem final do circuito.

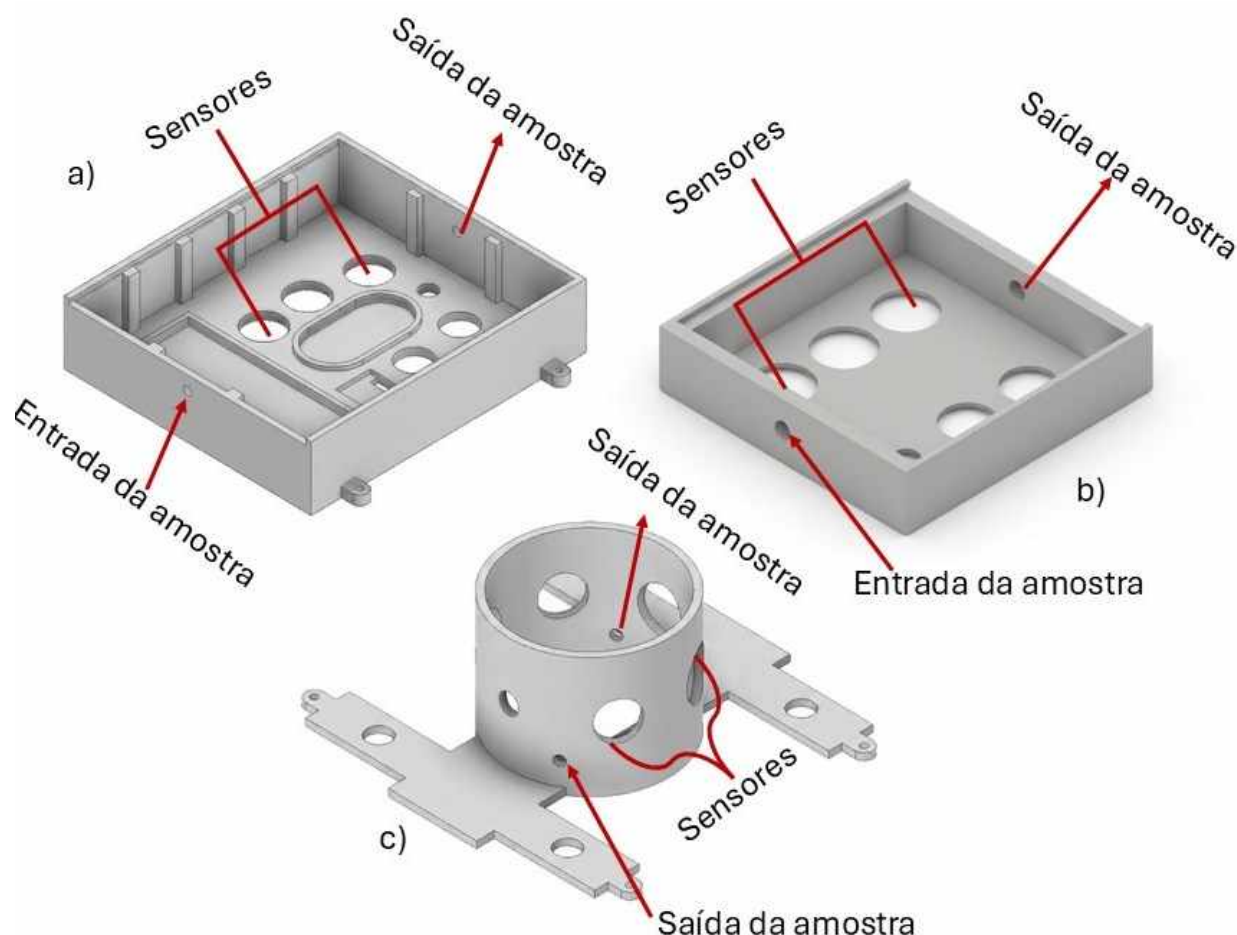


Fonte: Elaborado pela autora

3.2.4 DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DA CÂMARA DE AMOSTRAGEM

Durante o desenvolvimento da plataforma, a câmara de amostragem passou por sucessivas modificações de projeto com o objetivo de aprimorar a integração dos sensores, a circulação do fluxo gasoso e a eficiência da etapa de purga entre ciclos analíticos. Inicialmente, foram desenvolvidas duas versões com geometria retangular e diferentes dimensões. Posteriormente, foi projetada uma terceira versão com geometria cilíndrica. A evolução do projeto é apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Evolução do projeto da câmara de medição da plataforma e-nose: (a) primeira versão retangular (140 mm × 125 mm × 26 mm); (b) segunda versão retangular (90 mm × 90 mm × 17 mm); e (c) versão cilíndrica final (Ø 67 mm × 50 mm).



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme observado na Figura 10, as modificações realizadas buscaram aprimorar aspectos relacionados à circulação do fluxo gasoso e à integração dos componentes da plataforma. As versões retangulares foram utilizadas durante as etapas iniciais de desenvolvimento, permitindo avaliar a disposição dos sensores e o funcionamento do sistema de amostragem.

Entretanto, durante os testes preliminares, verificou-se que a configuração cilíndrica apresentava melhor desempenho operacional, especialmente durante a etapa de purga. Embora não fosse a configuração de menor dimensão desenvolvida, a geometria cilíndrica favoreceu uma renovação mais eficiente da

atmosfera interna da câmara, reduzindo o tempo necessário para remoção dos compostos residuais entre ciclos analíticos.

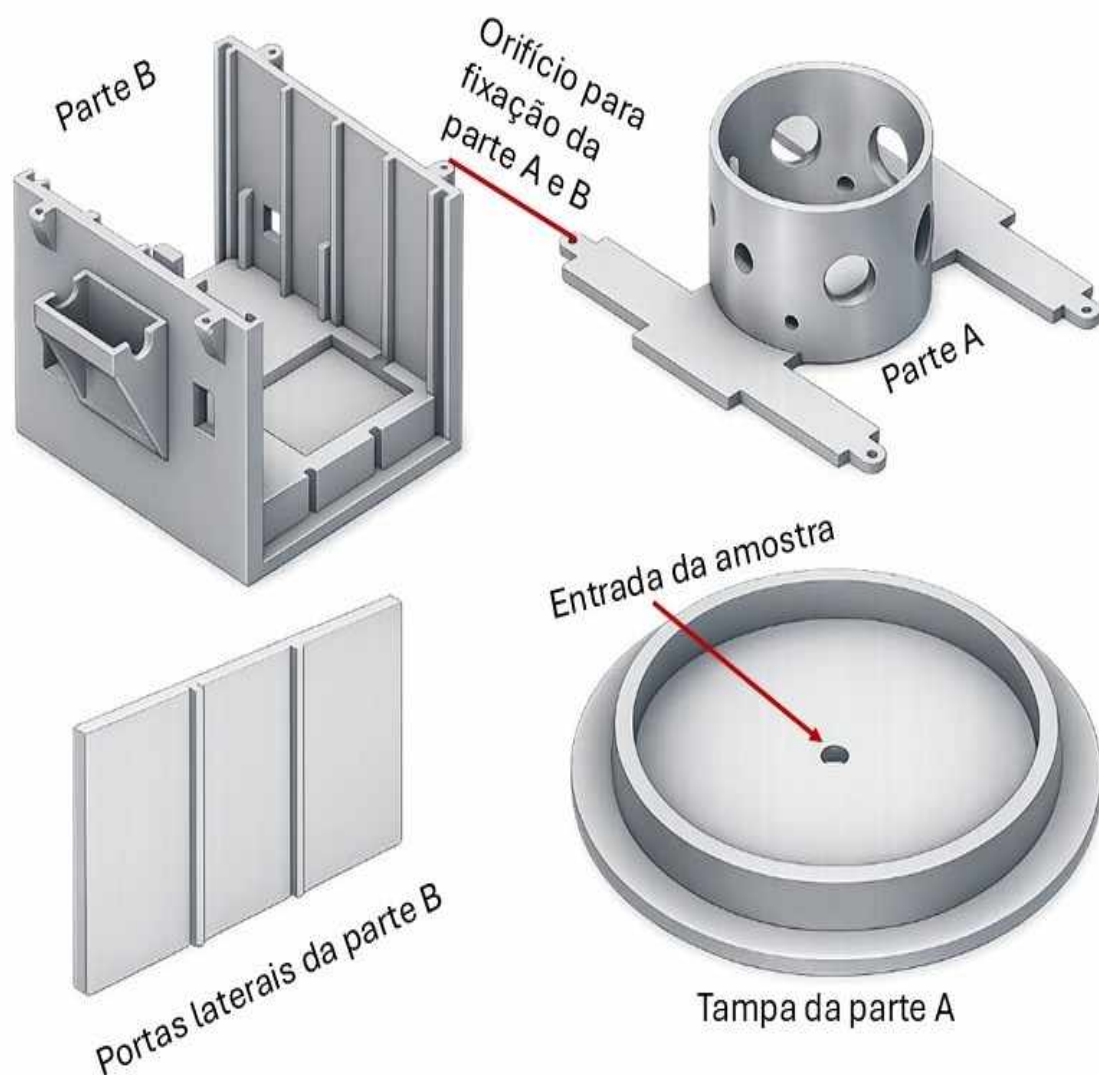
Além disso, a ausência de cantos internos contribuiu para minimizar regiões de estagnação do fluxo gasoso, promovendo uma distribuição mais homogênea dos compostos voláteis na região dos sensores. A configuração cilíndrica também proporcionou melhor acomodação dos sensores e facilitou os procedimentos de montagem e vedação da estrutura. Em razão dessas características, essa versão foi selecionada como configuração final da câmara de medição empregada nos experimentos realizados neste estudo.

3.2.5 PROJETO E FABRICAÇÃO DA PLATAFORMA ANALÍTICA POR MANUFATURA ADITIVA (IMPRESSÃO 3D)

A plataforma analítica foi fabricada por impressão 3D utilizando filamento de poli (ácido láctico) (PLA) em uma impressora Bambu Lab A1. Esse processo resultou em uma estrutura modular, projetada para facilitar a integração dos componentes eletrônicos e dos sensores, bem como simplificar sua montagem e manutenção, conforme ilustrado na Figura 11.

A plataforma analítica do e-nose foi projetada utilizando software de desenho assistido por computador (CAD), o Autodesk Inventor. A estrutura foi fabricada por meio de impressão 3D, utilizando a impressora Bambu Lab A1. O projeto permitiu a obtenção de uma plataforma modular, adequada para a integração dos componentes e sensores conforme ilustrados na Figura 11.

Figura 11 - Modelo tridimensional da plataforma analítica do sistema e-nose, produzida por manufatura aditiva (impressão 3D) utilizando filamento de poli (ácido láctico) (PLA), apresentando arquitetura modular para acomodação e integração dos sensores químicos e módulos eletrônicos.

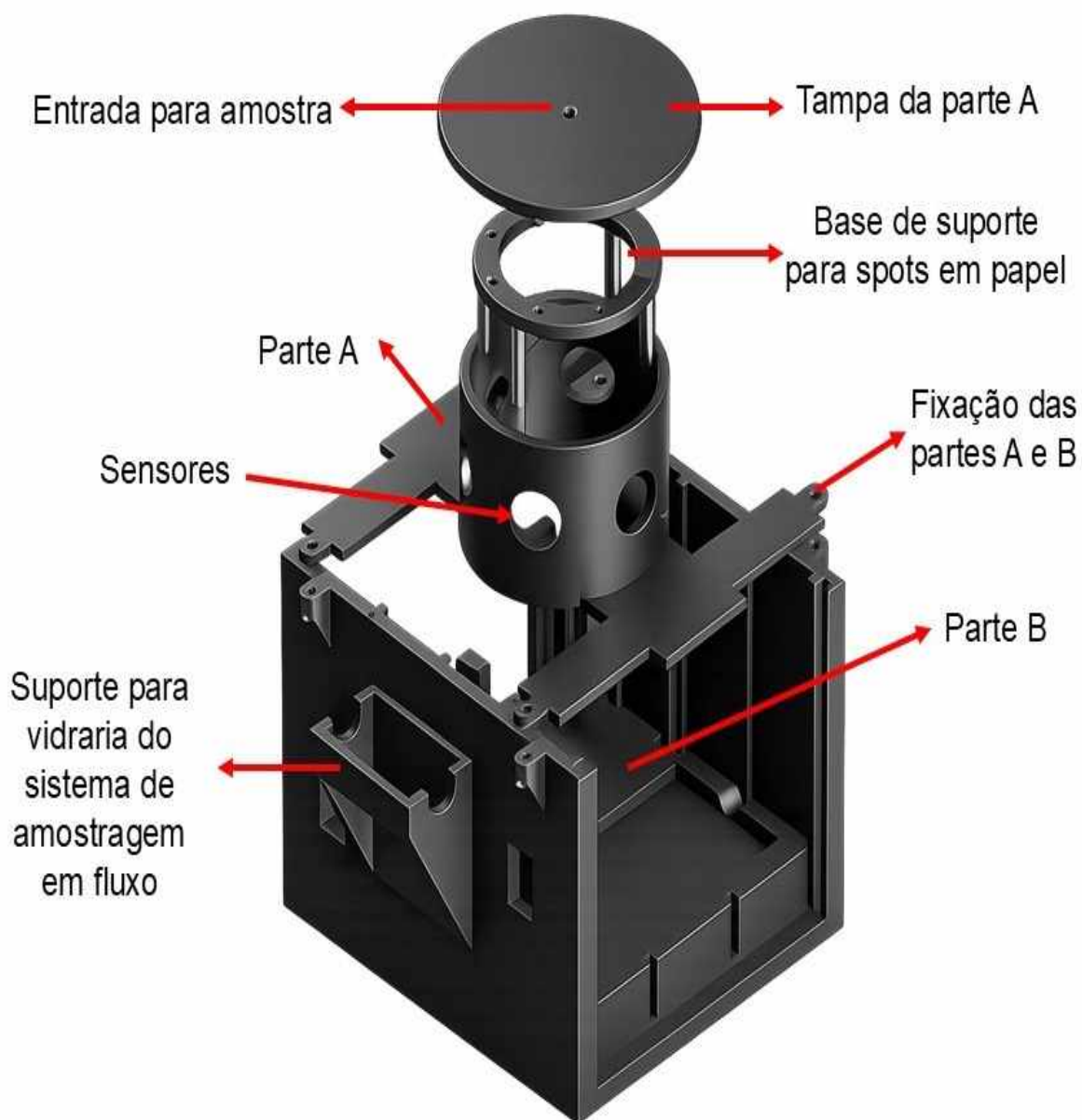


Fonte: Elaborado pela autora

Após a concepção da estrutura, foi realizada a montagem do protótipo do e-nose, com a integração dos módulos sensores, do sistema eletrônico de aquisição e do sistema de controle de fluxo. A configuração física do sistema

montado é apresentada na Figura 12, evidenciando a integração entre os diferentes módulos e a estrutura final do dispositivo.

Figura 12 - Protótipo da plataforma no nariz eletrônico.



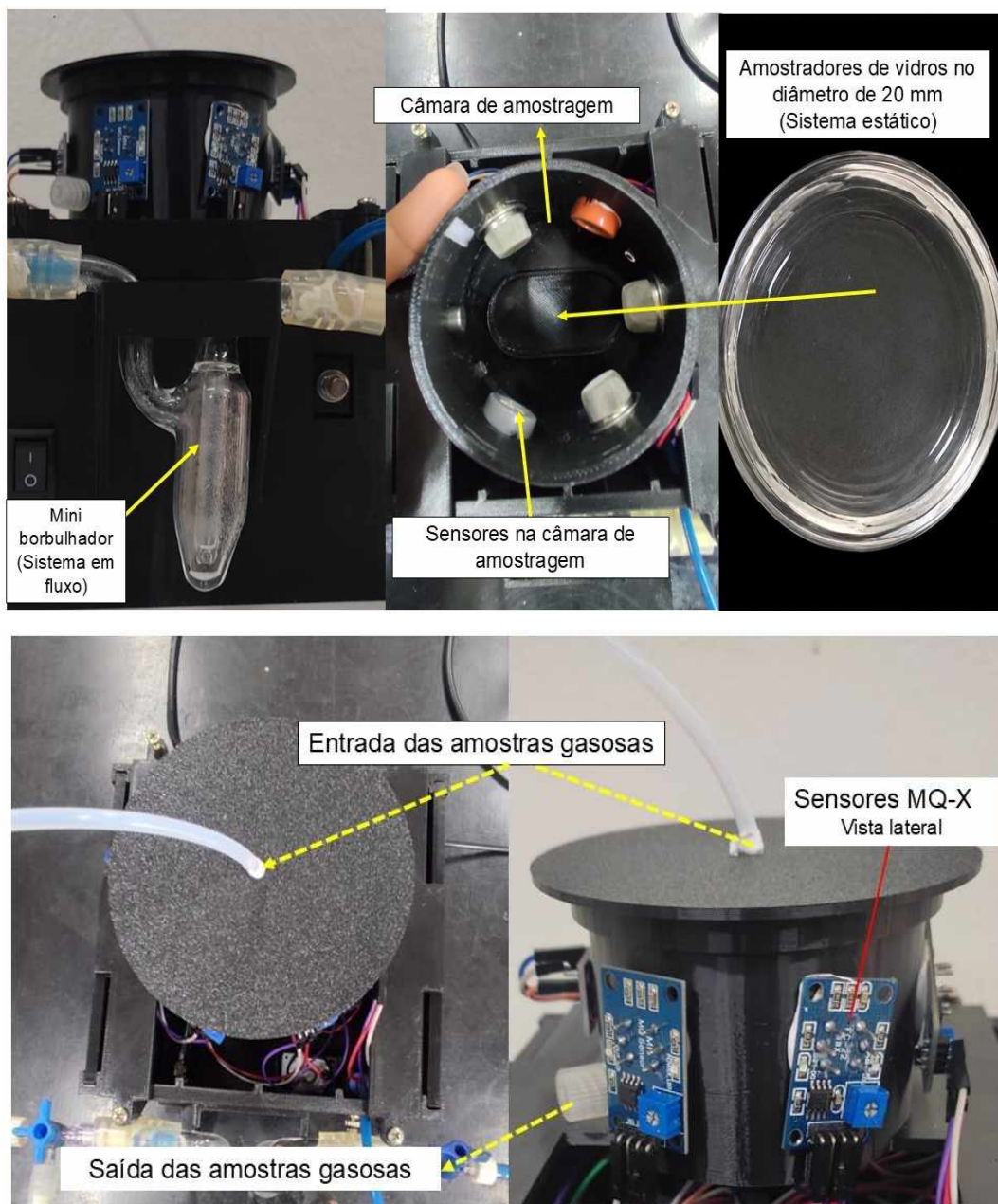
Fonte: Elaborado pela autora

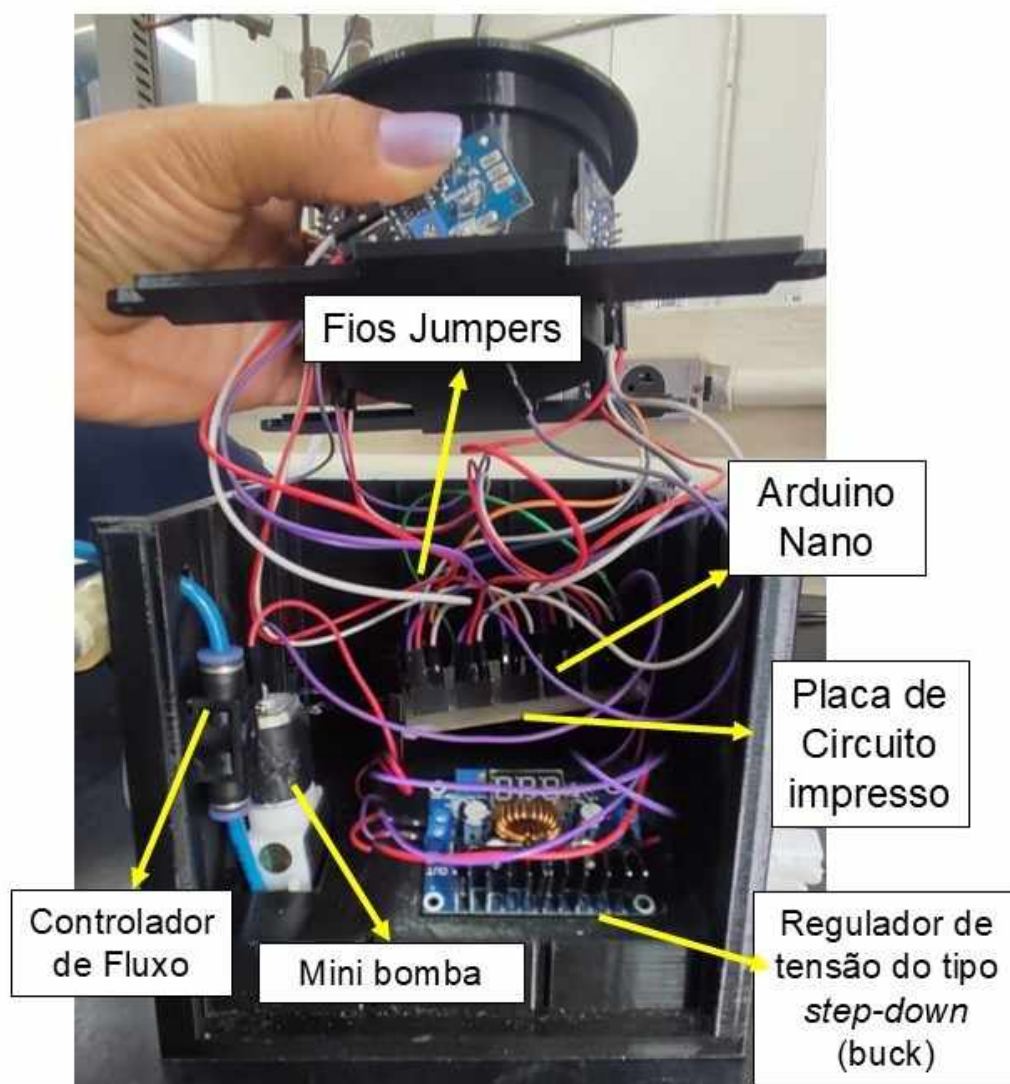
Após a fabricação da plataforma analítica, procedeu-se à montagem do protótipo do e-nose, integrando os módulos sensores, a eletrônica de aquisição e o sistema de controle de fluxo. O sistema eletrônico foi baseado em um

microcontrolador Arduino Nano, responsável pelo controle dos sensores, aquisição dos sinais e comunicação com os demais módulos. Os componentes eletrônicos foram organizados sobre uma placa de circuito impresso, projetada para assegurar estabilidade elétrica, redução de interferências e confiabilidade durante as medições.

O sistema de amostragem gasosa foi constituído por uma minibomba, responsável pela condução do fluxo de gases até a câmara de medição, associada a um controlador de fluxo, o qual permitiu o ajuste e a reprodutibilidade das condições experimentais. A alimentação do sistema foi fornecida por uma fonte de alimentação dedicada, garantindo tensão estável para o funcionamento contínuo da eletrônica e da minibomba. As interconexões entre os diferentes módulos foram realizadas por meio de fios do tipo jumper, proporcionando flexibilidade na montagem e adequada organização interna do dispositivo. A Figura 13 apresenta imagens do protótipo desenvolvido, evidenciando a disposição dos componentes eletrônicos, o posicionamento dos sensores na câmara de medição e a configuração final do sistema experimental.

Figura 13 - Imagens da plataforma experimental de nariz eletrônico desenvolvida neste trabalho, com identificação dos principais componentes do sistema.





Fonte Elaborado pela autora.

3.2.6 PROTOCOLO DE ANÁLISE DO COVS NO e-nose

Os compostos acetona, acetaldeído, formaldeído, hexanal, nonanal, álcool isoamílico, álcool butílico e isopropanol foram adquiridos das empresas Merck (Darmstadt, Alemanha) e Synth (Diadema, SP, Brasil), com grau de pureza analítico (P.A.). Os analitos foram utilizados diretamente dos frascos comerciais, sem etapas prévias de diluição ou preparo de soluções.

Para os experimentos envolvendo hexanal, nonanal, álcool isoamílico e álcool butílico, o isopropanol foi utilizado como solvente. Adicionalmente,

medições contendo apenas isopropanol foram realizadas e empregadas como sinal de fundo (background), permitindo a correção das respostas analíticas e minimizando a contribuição do solvente aos sinais obtidos.

As análises em fluxo foram realizadas utilizando uma minibomba de sucção de ar de diafragma (KPM Tech, modelo KPM14A), ajustada para manter o fluxo constante em 600 mL min⁻¹. O sistema de amostragem foi composto por um mini borbulhador de vidro de duas vias (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), conectado à câmara de sensores por meio de tubos de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro interno de 2 mm. Uma das conexões do mini borbulhador foi destinada à entrada do fluxo de ar, promovendo o borbulhamento da solução, enquanto a outra conduzia os compostos voláteis liberados até a câmara de sensores.

Para cada ensaio, foram adicionados 2000 µL da solução do analito ao mini borbulhador. Esse volume foi definido considerando o limite operacional da vidraria, de modo a utilizar o maior volume possível de solução sem ocorrência de transbordamento durante a análise. Essa condição permitiu a realização da sequência completa de ciclos a partir de uma única adição da solução, sem necessidade de reposição ao longo do ensaio. Foram avaliados acetona, etanol, metanol, acetaldeído, formaldeído, nonanal, hexanal, álcool isoamílico, álcool butílico e hidróxido de amônio. A seleção desses compostos foi baseada na diversidade de suas características químicas, incluindo diferentes funções orgânicas, polaridades, volatilidades e massas molares, possibilitando avaliar a capacidade da plataforma em responder a compostos pertencentes a diferentes classes químicas. As análises foram conduzidas individualmente, sem a mistura entre diferentes compostos, permitindo avaliar a assinatura de resposta produzida pela plataforma para cada analito de forma independente.

Para as análises em modo estático, foram confeccionados amostradores de vidro com diâmetro interno de 20 mm, posicionados no centro da câmara contendo o arranjo de sensores. A plataforma de análise foi projetada com seis aberturas destinadas ao posicionamento dos sensores MQ-X do sistema, com diâmetros de 19,5; 19,5; 20,0; 16,9; 16,9; 8,2 mm (Figura 11 e 13), permitindo o adequado posicionamento e vedação dos sensores na câmara de análise.

3.2.7 AUTOMAÇÃO DA AQUISIÇÃO E ARMAZENAMENTO DE DADOS

A implementação de uma interface em Python para comunicação com o microcontrolador Arduino permitiu a automatização do processo de aquisição e registro dos sinais provenientes dos sensores MQ-3, MQ-4, MQ-6, MQ-7, MQ-135, MCU1100, além dos sensores de temperatura e umidade. A comunicação serial estabeleceu a transferência contínua dos dados em tempo real, assegurando sincronização entre os canais de aquisição. Os sinais brutos foram processados por meio da biblioteca pandas, sendo estruturados em formato tabular (DataFrame) e exportados automaticamente para os formatos CSV e XLSX, possibilitando seu tratamento posterior em softwares de análise de dados.

Essa automatização eliminou a necessidade de registro manual, reduzindo significativamente a ocorrência de erros operacionais e garantindo maior consistência temporal entre as medições. Além disso, o controle do intervalo de aquisição via software assegurou a padronização dos ciclos de leitura, aumentando a reprodutibilidade experimental.

Dessa forma, a implementação da ferramenta contribuiu diretamente para o aumento da confiabilidade dos dados gerados pelo sistema e-nose, bem como para a melhoria da rastreabilidade e organização das informações experimentais.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A plataforma desenvolvida apresenta um custo substancialmente inferior quando comparada a narizes eletrônicos comerciais disponíveis no mercado. Sistemas modernos ainda são limitados e, em geral, apresentam elevado custo de aquisição, como o *NeOse Pro*, desenvolvido pela startup francesa Aryballe Technologies, cujo valor de comercialização é da ordem de 10 mil euros. Esse cenário restringe significativamente sua adoção em aplicações de maior escala, especialmente em contextos de pesquisa e desenvolvimento com restrições orçamentárias. Em contraste, o e-nose proposto neste trabalho foi construído com custo estimado de aproximadamente R\$ 153,85 referente aos principais

componentes empregados em sua montagem, conforme apresentado na Tabela 3. Embora esse valor não contemple custos associados à fabricação, montagem, transporte e demais despesas indiretas, ele demonstra um investimento significativamente inferior ao observado em equipamentos comerciais, sugerindo o potencial da plataforma como uma alternativa de baixo custo para aplicações de pesquisa e desenvolvimento.

Tabela 3 - Detalhamento do custo dos componentes empregados na construção do e-nose desenvolvido neste estudo.

Componentes	Fabricante	Custos
MQ3	Hanwei	15,00
MQ4	Hanwei	15,00
MQ7	Hanwei	15,00
MQ135	Hanwei	15,00
MCU1100	Smakn	12,99
AHT20	Adafruit	26,23
Minibomba	TCS Ji Chong Hing	9,60
Arduino Nano	Atmel	28,00
PCBs	---	~ 20,00
Valor total		153,85

Fonte: Elaborado pela autora

3.3.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO SINAL DE BRANCO DO SISTEMA E-NOSE

A avaliação da estabilidade da linha de base foi realizada com o objetivo de verificar a repetibilidade das respostas dos sensores e a variabilidade instrumental do sistema de nariz eletrônico ao longo do tempo e dos dias. Para essa finalidade, o sistema foi operado utilizando ar ambiente como gás de referência, sob um fluxo constante de 600 mL min⁻¹.

Os experimentos foram realizados em cinco dias distintos, permitindo avaliar a estabilidade das respostas sensoriais sob condições entre os dias de operação. Em cada ensaio, o sistema permaneceu ligado durante 15 min para estabilização inicial dos sensores. Após esse período, foi realizado o monitoramento contínuo da linha de base por 20 min, com aquisição automática dos sinais em intervalos de 30 s, mantendo-se constantes as demais condições experimentais.

A Tabela 4 apresenta os valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) das respostas obtidas para os sensores MQ-3, MQ-4, MQ-6, MQ-7, MQ-135 e MCU-1100 durante a avaliação do sinal de branco utilizando ar ambiente como referência.

Tabela 4 - Respostas dos sensores obtidas durante a avaliação da estabilidade da linha de base do sistema nariz eletrônico utilizando ar ambiente como gás de referência.

	MQ3	MQ4	MQ6	MQ7	MQ135	MCU1100
Média	53,67	44,33	24,67	42,33	175,33	92,67
Desvio	2,082	1,53	0,58	1,52	2,51	3,22
CV	3,88	3,45	2,34	3,60	1,43	3,47

Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados obtidos demonstraram baixa dispersão relativa das respostas para todos os sensores avaliados, com coeficientes de variação inferiores a 4%, indicando elevada estabilidade da linha de base e baixa variabilidade do sinal da linha de base durante o período experimental. O comportamento observado evidencia a adequada repetibilidade das medições realizadas sob condições de referência, considerando tanto as variações ao longo do tempo de monitoramento quanto os diferentes dias de operação.

Entre os sensores analisados, o MQ-135 apresentou o menor coeficiente de variação (1,43%), indicando menor flutuação do sinal em condições de fundo. Por outro lado, o MQ-135 apresentou o maior valor médio de resposta, comportamento associado à sua característica de ampla sensibilidade a diferentes compostos presentes no ambiente, uma vez que esse sensor pode responder a uma variedade de espécies gasosas presentes no ar atmosférico.

De maneira geral, os baixos valores de CV obtidos demonstram a estabilidade operacional do sistema do nariz eletrônico e a confiabilidade do conjunto de aquisição e processamento dos sinais. Esses resultados confirmam que o arranjo sensorial apresentou comportamento reprodutível na ausência de analitos, estabelecendo uma condição de referência adequada para as etapas posteriores de exposição aos COVs e reconhecimento de padrões por meio de ferramentas quimiométricas.

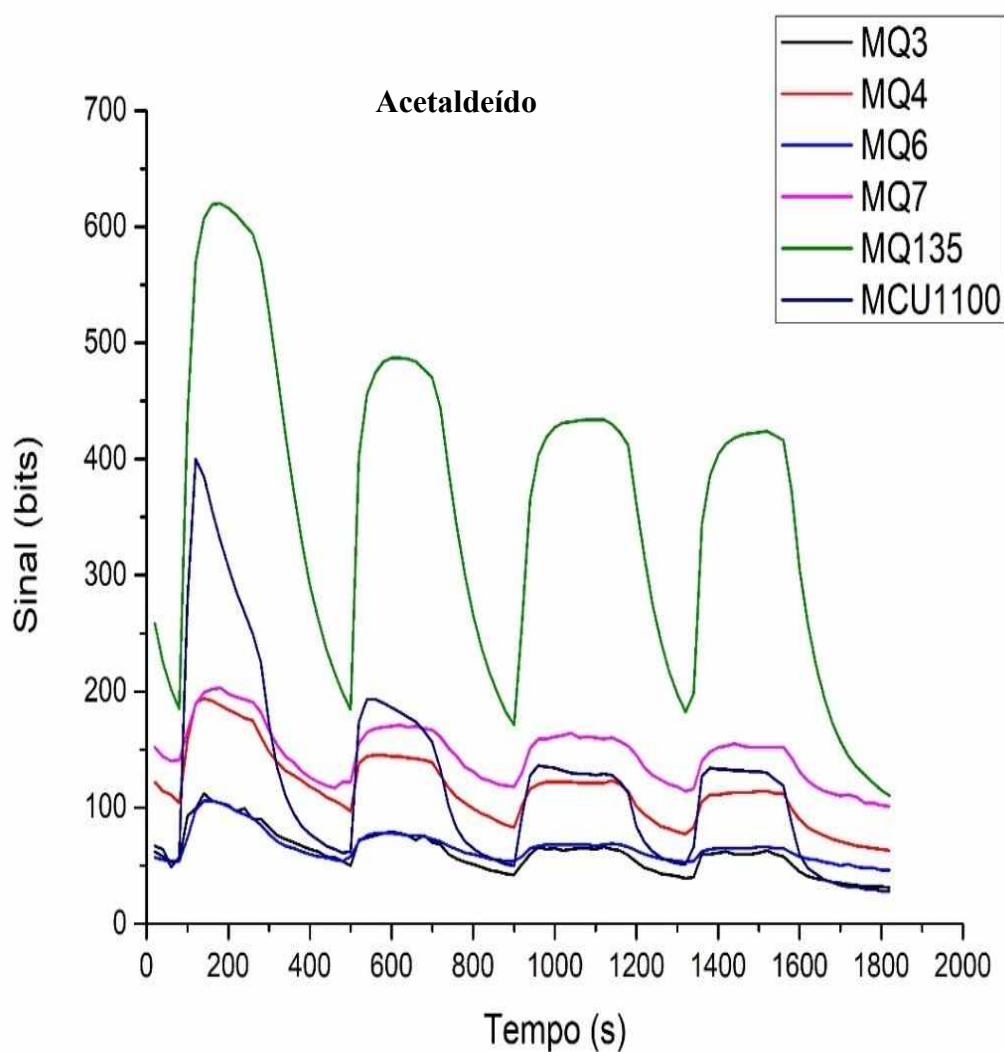
3.3.2 AMOSTRAGEM CONTÍNUA E CICLOS DE LIMPEZA DOS SENSORES MQs

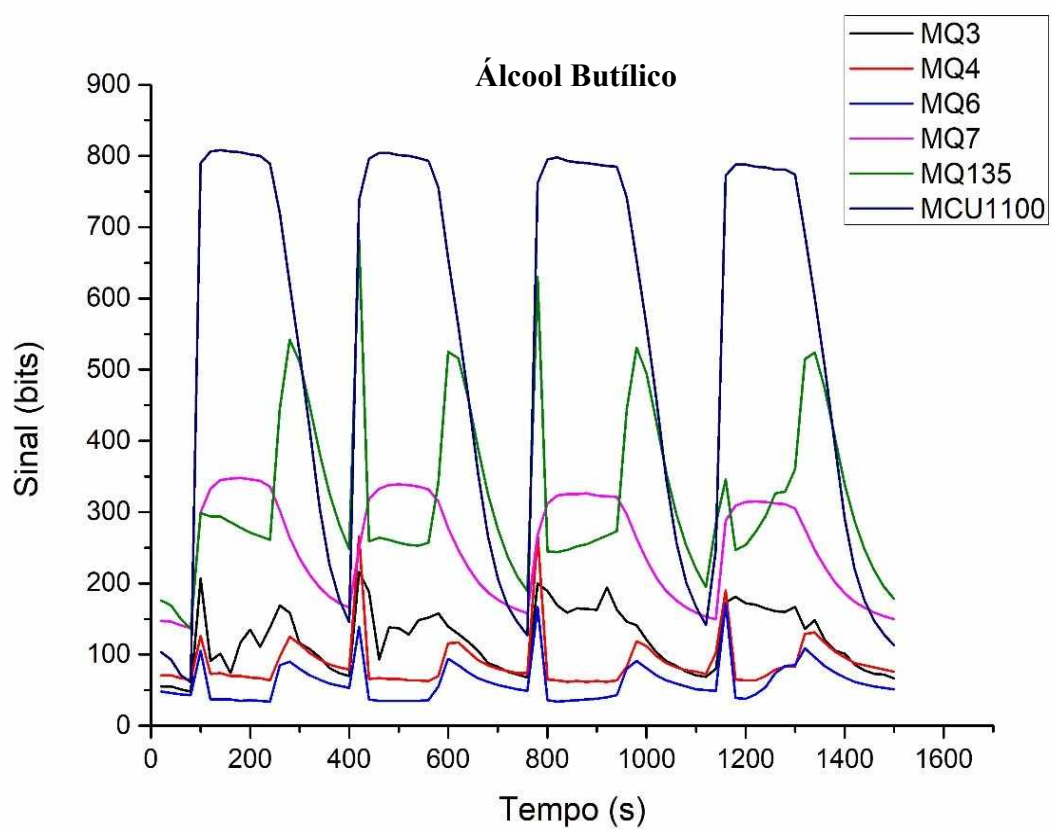
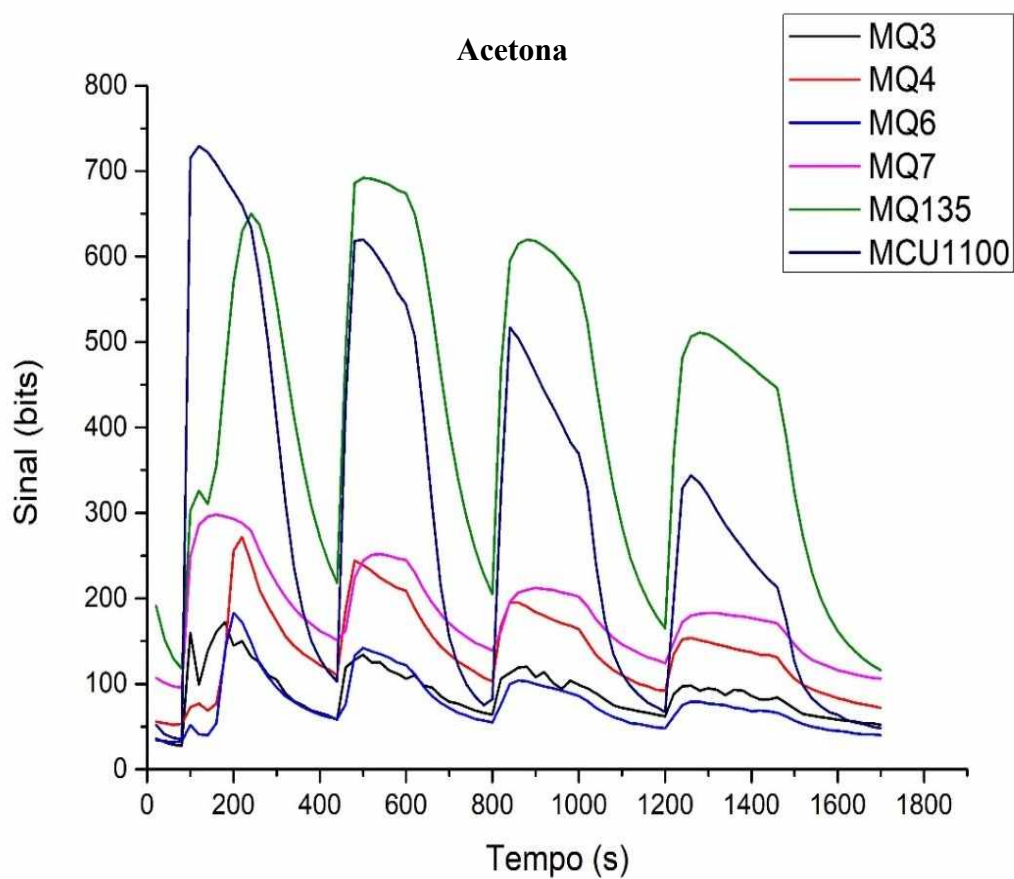
A operação de narizes eletrônicos em sistemas de fluxo contínuo depende da capacidade dos sensores em responder repetidamente à exposição dos analitos e recuperar sua linha de base durante a etapa de purga, preservando a estabilidade do sistema ao longo de análises consecutivas. Nesse contexto, este experimento foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade da aquisição contínua de sinais por meio de ciclos sucessivos de exposição e purga, verificando a repetibilidade das respostas dos sensores, a eficiência da etapa de limpeza e a manutenção da informação analítica ao longo das medições.

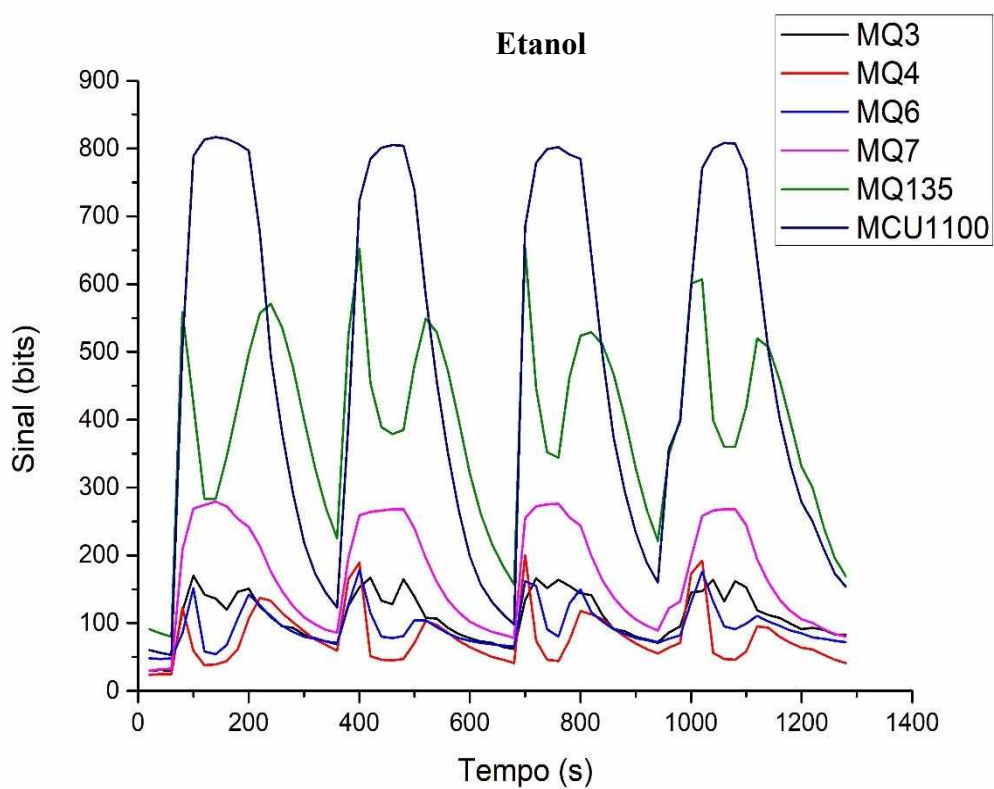
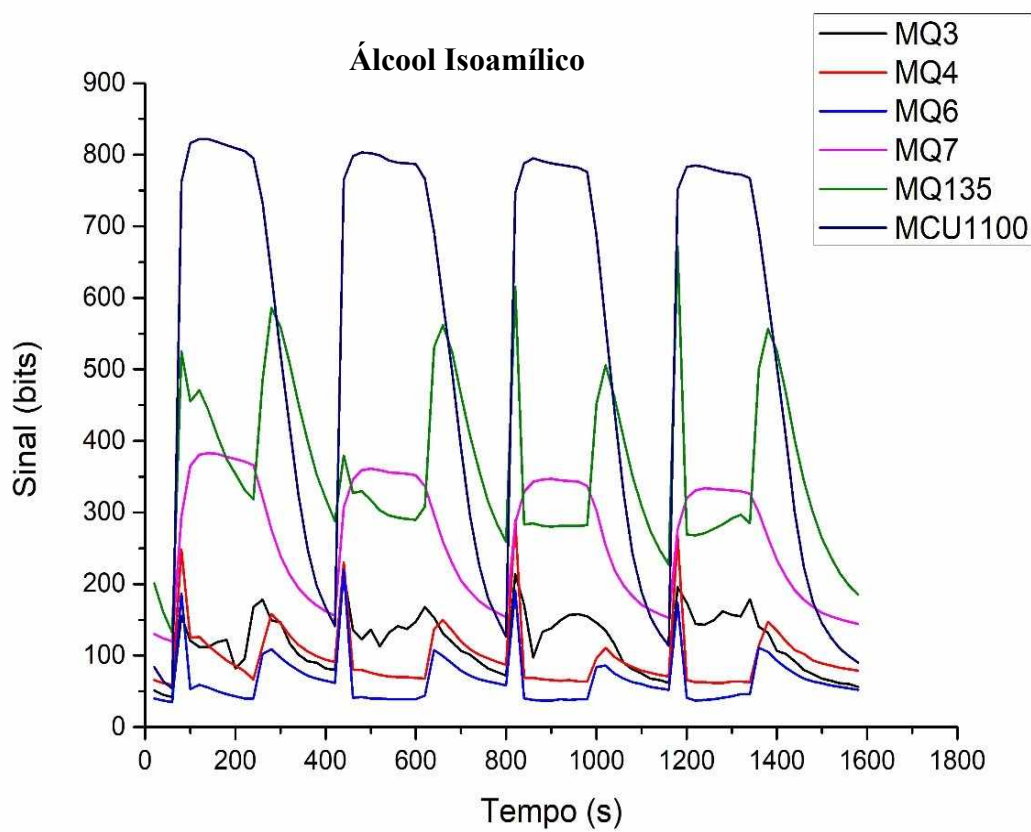
Para essa avaliação, foram adicionados 2000 μL de cada analito (acetaldéido, acetona, álcool butílico, álcool isoamílico, etanol, formaldeído, hexanal, metanol, nonanal e hidróxido de amônio) ao mini borbulhador. Os experimentos foram conduzidos em cinco ciclos consecutivos de exposição ao analito (*gás on*) e purga com ar ambiente (*gás off*), totalizando aproximadamente 1600 s de aquisição, com intervalo de amostragem de 20 s e fluxo constante de 600 mL min^{-1} , controlado por um controlador de fluxo de massa (MFC). A Figura 14 apresenta as respostas transientes do arranjo sensorial durante cinco ciclos

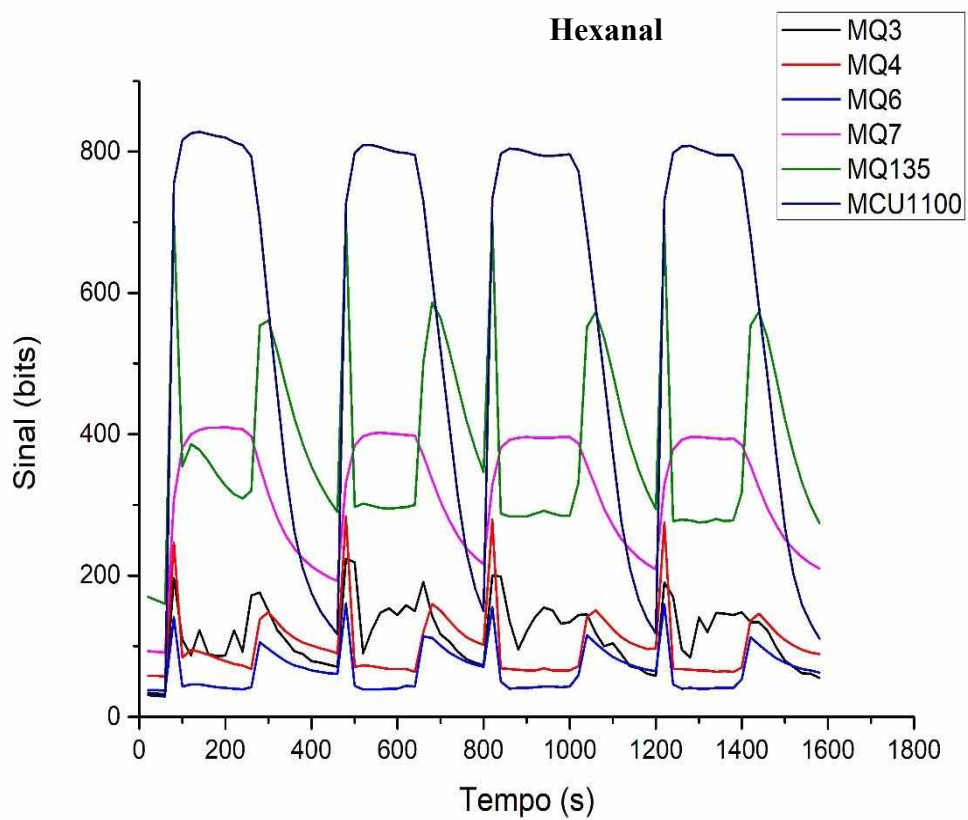
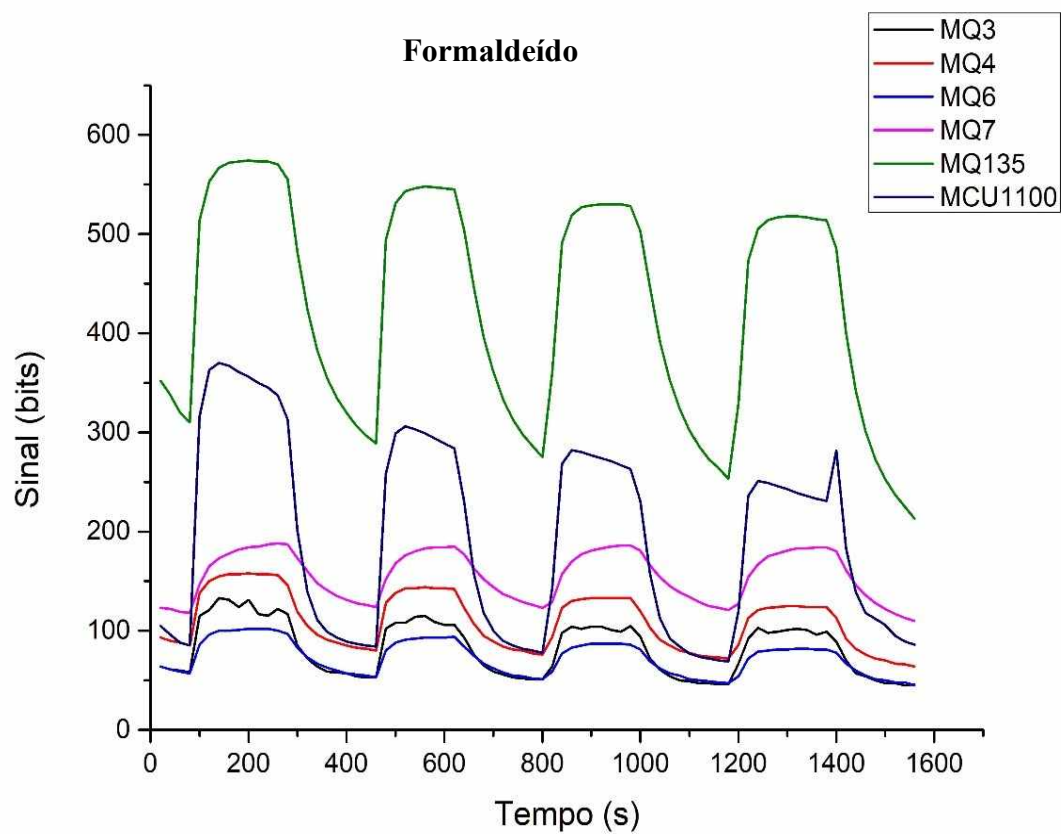
consecutivos de exposição aos analitos e purga com ar ambiente, permitindo avaliar a repetibilidade das respostas e a eficiência da recuperação dos sensores em condições de amostragem contínua.

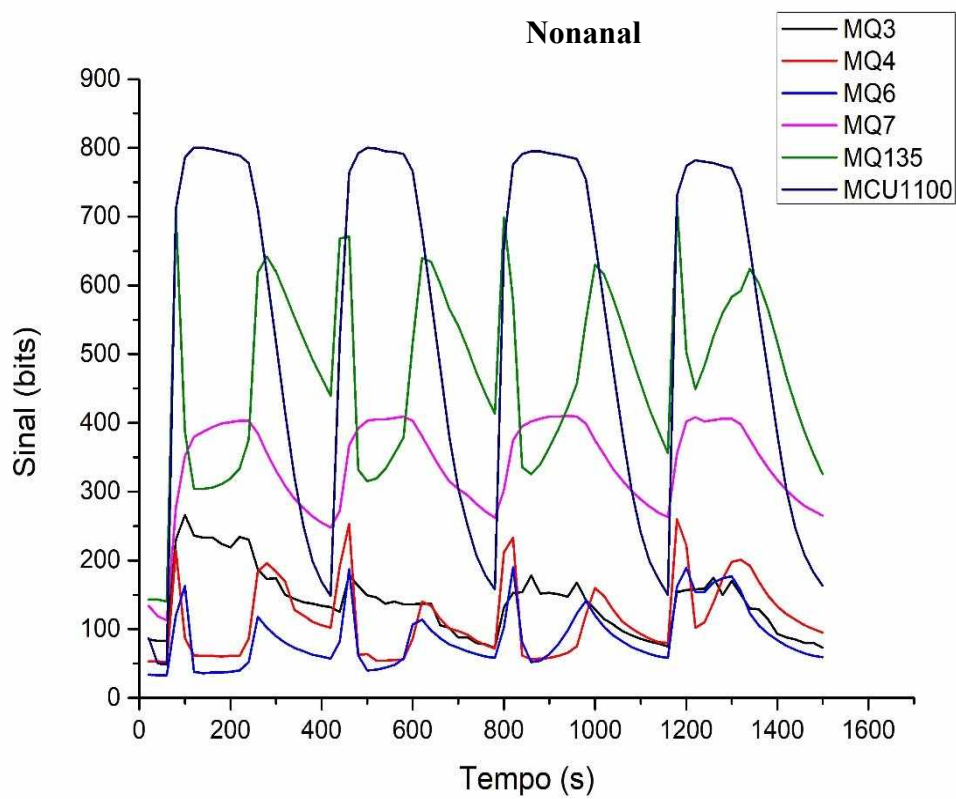
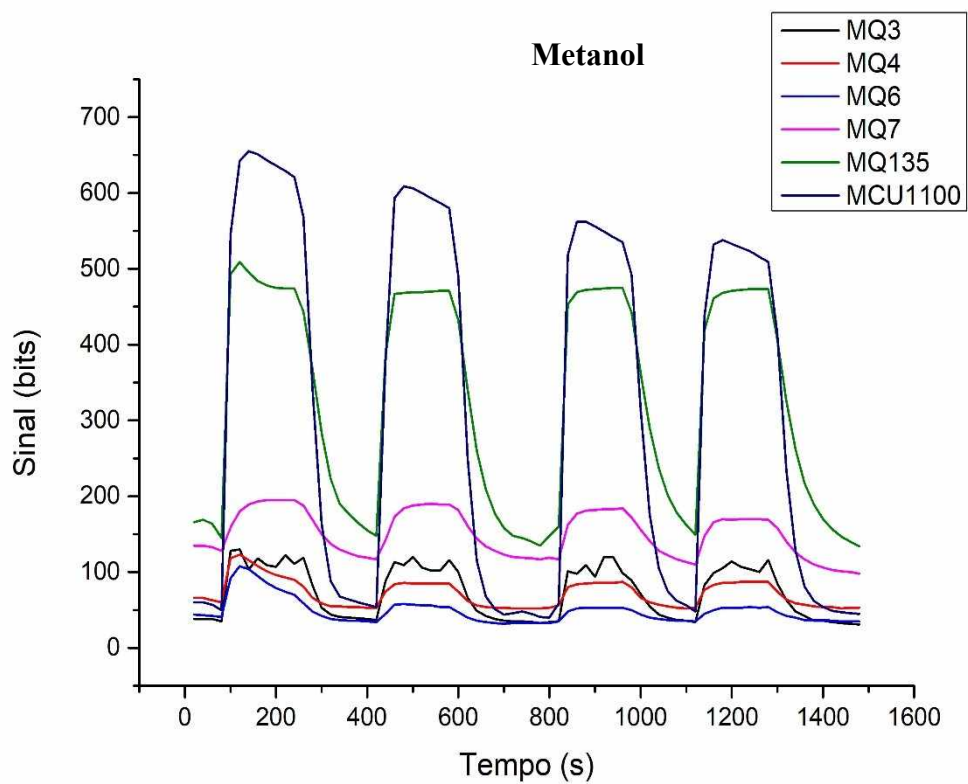
Figura 14 -. Respostas transientes dos sensores do arranjo durante cinco ciclos consecutivos de exposição (gás on) e purga (gás off) para os diferentes analitos avaliados.











Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 14 apresenta as respostas dos sensores durante cinco ciclos consecutivos de exposição aos analitos (gás on) e purga (gás off). Em todos os experimentos observa-se um comportamento transiente bem definido, caracterizado pelo aumento da resposta durante a exposição ao analito e pela redução gradual do sinal na etapa de purga, evidenciando a reversibilidade do processo de adsorção e dessorção característico dos sensores de óxidos metálicos.

De modo geral, os cinco ciclos apresentaram perfis de resposta semelhantes, indicando que o sistema manteve comportamento consistente ao longo das análises consecutivas. A recuperação dos sensores entre os ciclos foi suficiente para evitar alterações expressivas na resposta, embora hexanal e nonanal apresentem recuperação ligeiramente mais lenta, possivelmente em decorrência da maior interação dessas moléculas com a superfície sensora.

Observa-se ainda que, embora existam diferenças de amplitude entre os sensores e entre os analitos, o padrão de resposta do arranjo permaneceu preservado durante toda a sequência experimental. Como a identificação em narizes eletrônicos baseia-se na resposta conjunta de todos os sensores e não na resposta individual de um único elemento sensor, a manutenção desses perfis indica que as assinaturas químicas permaneceram consistentes ao longo dos cinco ciclos de operação.

As pequenas variações de linha de base observadas entre os ciclos foram corrigidas durante o pré-processamento dos dados por meio da normalização descrita pela Equação 1 (Seção 3.3.3), permitindo comparar diretamente as respostas obtidas em cada ciclo.

Esses resultados demonstram que o protocolo de exposição e purga adotado foi adequado para operação em fluxo contínuo, preservando a informação analítica necessária para aplicações de reconhecimento de padrões.

3.3.3 NORMALIZAÇÃO E TRATAMENTOS DOS SINAIS ANALITICOS

As respostas dos sensores foram normalizadas em relação às suas respectivas linhas de base com o objetivo de reduzir a influência das diferenças de magnitude inicial entre os elementos do arranjo sensorial e permitir a

comparação direta de seus perfis de resposta. A normalização transforma o sinal absoluto em uma variação relativa em relação ao valor inicial de cada sensor, minimizando os efeitos associados às diferenças de resistência inicial e ao deslocamento da linha de base. Esse procedimento de pré-processamento é amplamente empregado em sistemas de nariz eletrônico, pois torna os dados mais comparáveis sem alterar o comportamento dinâmico da resposta ao analito (80). A transformação foi realizada de acordo com a Equação (1).

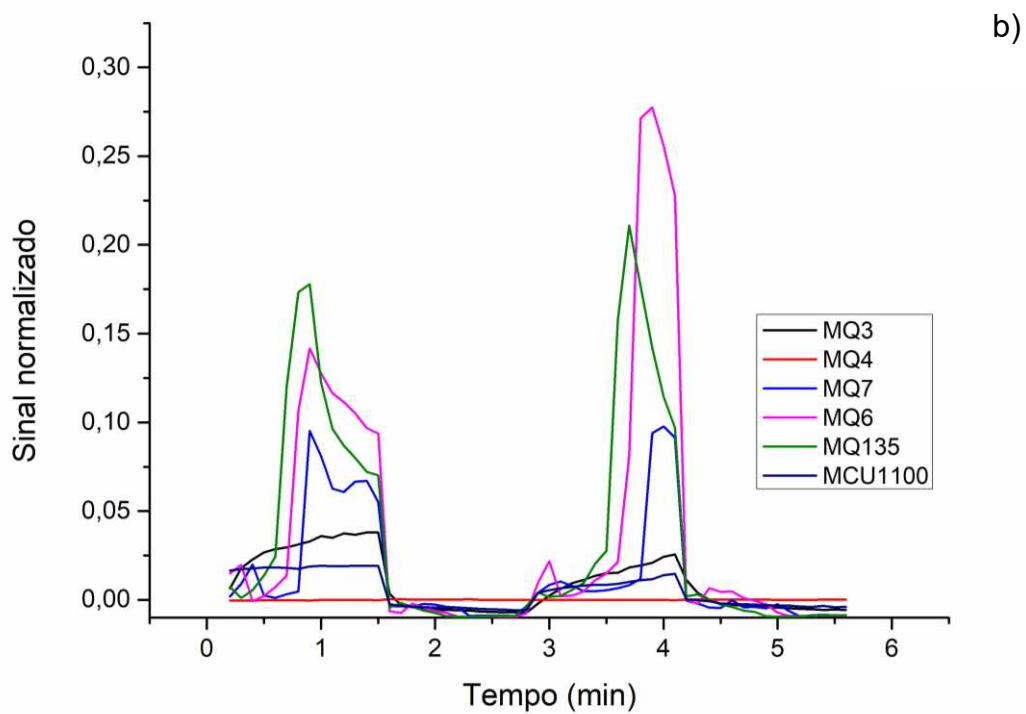
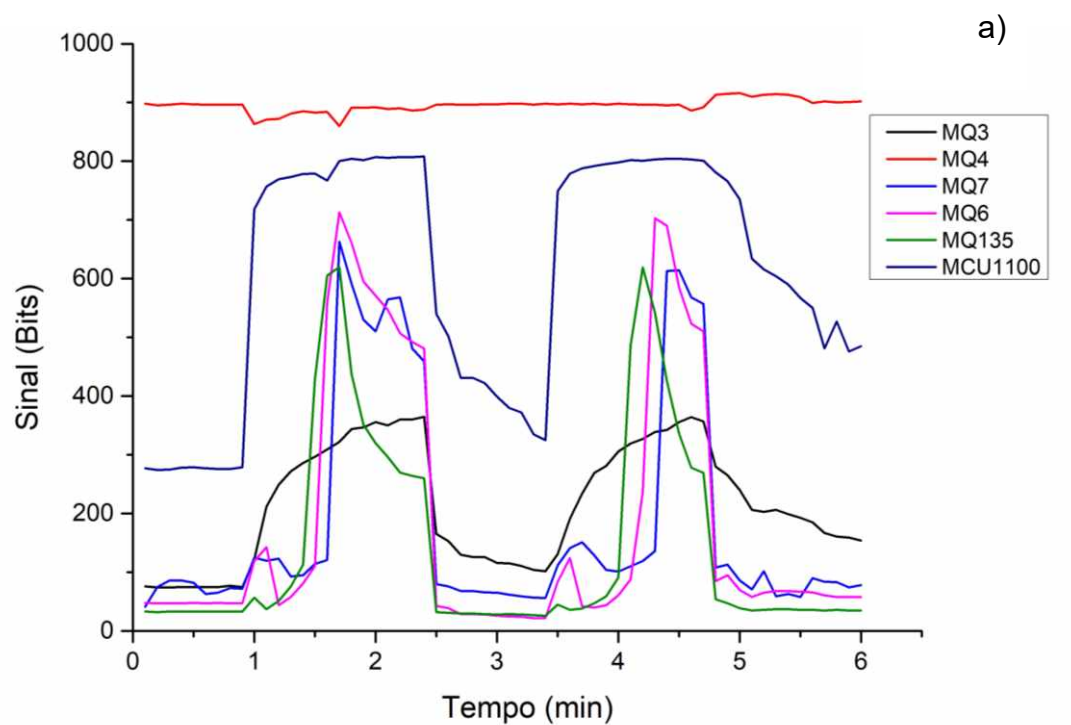
$$\text{Equação 6: } Y_s(t) = (X_s(t) - X_s(0)) \div X_s(0)$$

Onde $Y_s(t)$ corresponde à resposta normalizada do sensor no instante (t) , $X_s(t)$ representa o sinal medido durante a exposição ao analito e, e $X_s(0)$ corresponde ao valor da linha de base antes da exposição ao analito.

A Figura 15 apresenta os perfis de resposta do nariz eletrônico durante dois ciclos consecutivos de exposição à acetona, utilizando 800 μL do analito. O vapor foi gerado em um mini borbulhador e transportado por uma corrente de ar até a câmara de medição, mantendo-se um fluxo constante de 600 mL min^{-1} . Os sinais foram adquiridos a cada 30 s ao longo de todo o experimento.

O protocolo experimental foi dividido em cinco etapas. Entre as leituras 1 e 13 foi registrada a linha de base utilizando ar ambiente. Em seguida, entre as leituras 14 e 28, os sensores foram expostos ao vapor de acetona. Após essa etapa, entre as leituras 29 e 40, foi realizada a limpeza do sistema com ar ambiente para promover a restauração dos sensores. O procedimento foi repetido em um segundo ciclo, compreendendo uma nova exposição à acetona entre as leituras 41 e 55, seguida por uma segunda etapa de limpeza entre as leituras 56 e 70. Essa estratégia permitiu avaliar a repetibilidade das respostas e o comportamento dos sensores em exposições consecutivas ao mesmo analito.

Figura 15 - Perfis de resposta dos sensores MQ3, MQ4, MQ6, MQ7, MQ135 e MCU1100 antes e após normalização para o analito acetona.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 15a apresenta os sinais brutos (sinal (bits)) obtidos durante os dois ciclos experimentais. Embora os sensores exibam perfis de resposta semelhantes em ambas as exposições, observa-se que o segundo ciclo inicia com valores de linha de base diferentes daqueles registrados no primeiro ciclo. Esse deslocamento dificulta a comparação direta das respostas, pois parte da diferença observada decorre do valor inicial do sinal e não necessariamente da interação entre o analito e a superfície sensível. Em sensores semicondutores de óxido metálico, esse comportamento é esperado e está relacionado à recuperação incompleta entre ciclos consecutivos, decorrente da permanência de moléculas adsorvidas na superfície do material sensível, caracterizando o denominado efeito de memória.

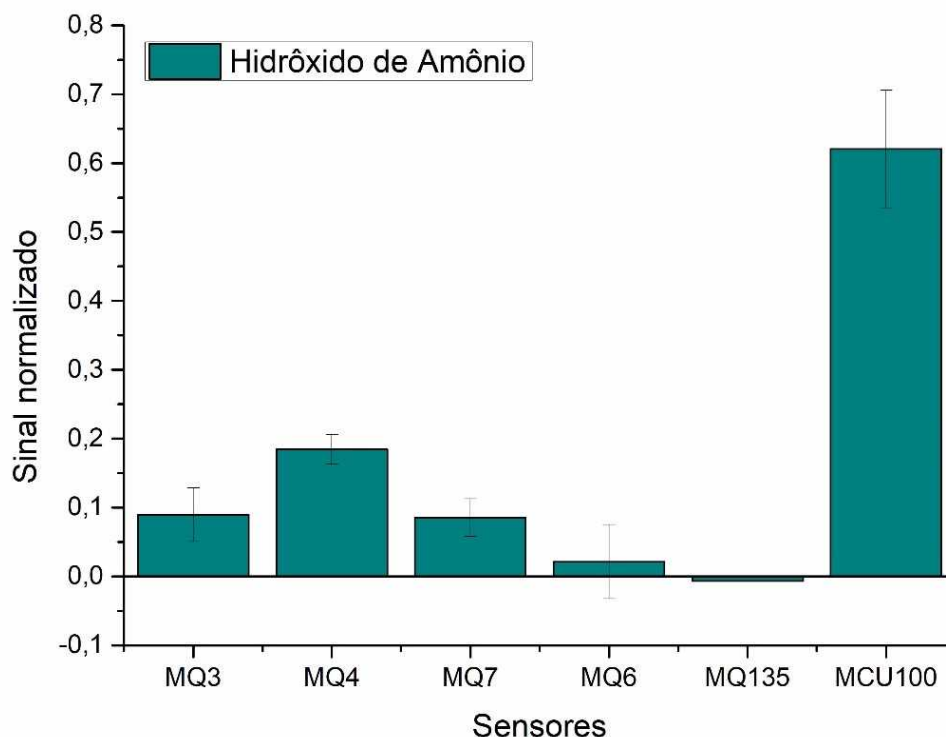
Após a aplicação da normalização (Figura 15b), cada resposta passa a ser expressa em relação ao seu próprio valor inicial (sinal normalizado), tornando a análise menos dependente da magnitude da linha de base de cada sensor. Como consequência, as diferenças observadas entre os ciclos são reduzidas, permitindo uma comparação mais direta entre os perfis de resposta. Nota-se que, após o tratamento matemático, os dois ciclos apresentam comportamento semelhante e elevada concordância entre os perfis de resposta, indicando que as diferenças observadas nos sinais brutos estavam predominantemente associadas ao deslocamento da linha de base, e não a alterações significativas na resposta dos sensores à acetona.

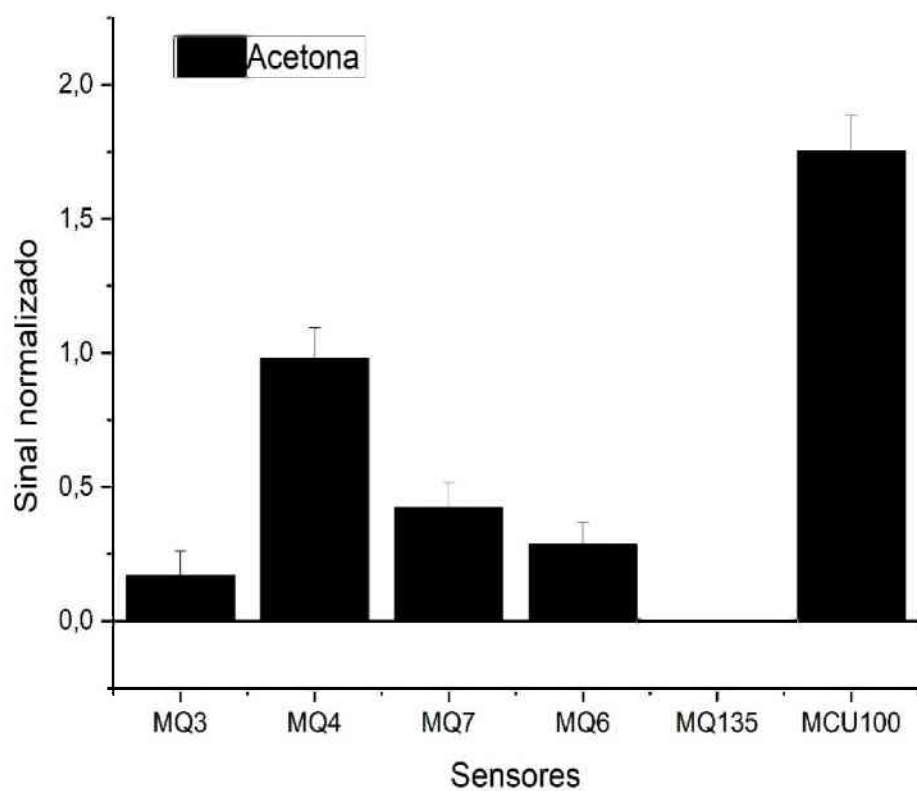
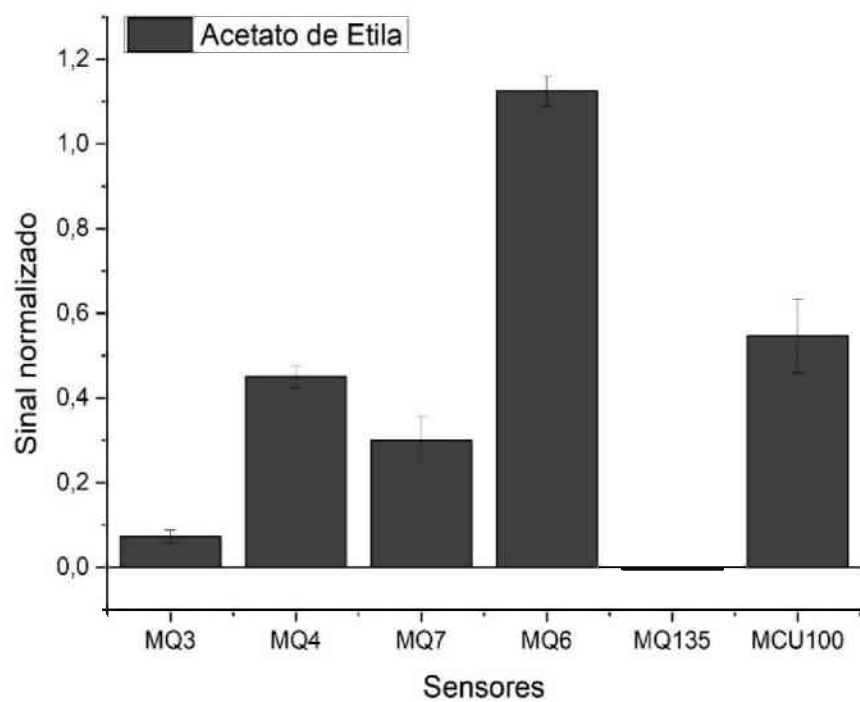
Além de reduzir a influência da linha de base, a normalização também minimiza as diferenças de escala entre os sensores do arranjo, permitindo que cada elemento contribua de forma mais equilibrada para a composição da assinatura química (*fingerprint*) da amostra. Essa característica é particularmente importante em sistemas multissensoriais, nos quais o reconhecimento de padrões depende da resposta conjunta dos sensores e não da magnitude absoluta do sinal de um único elemento. Dessa forma, a normalização melhora a qualidade dos dados utilizados nas etapas subsequentes de análise quimiométricas, favorecendo a extração de informações químicas relevantes e aumentando a confiabilidade dos modelos de classificação e reconhecimento de padrões.

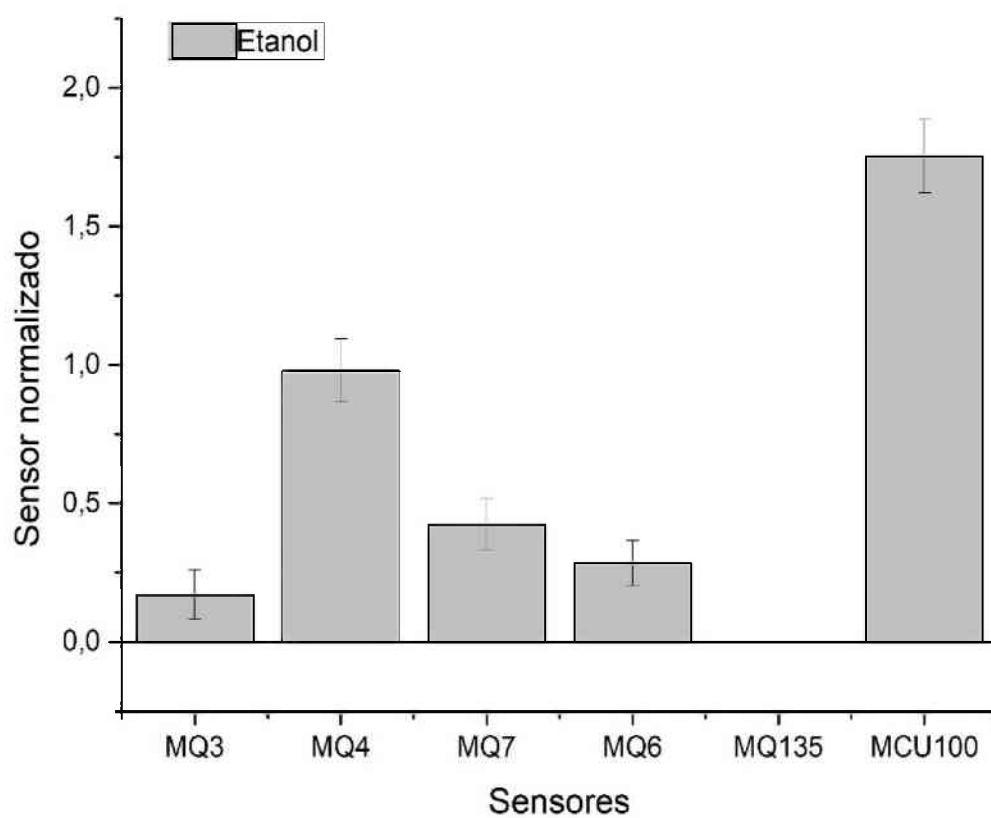
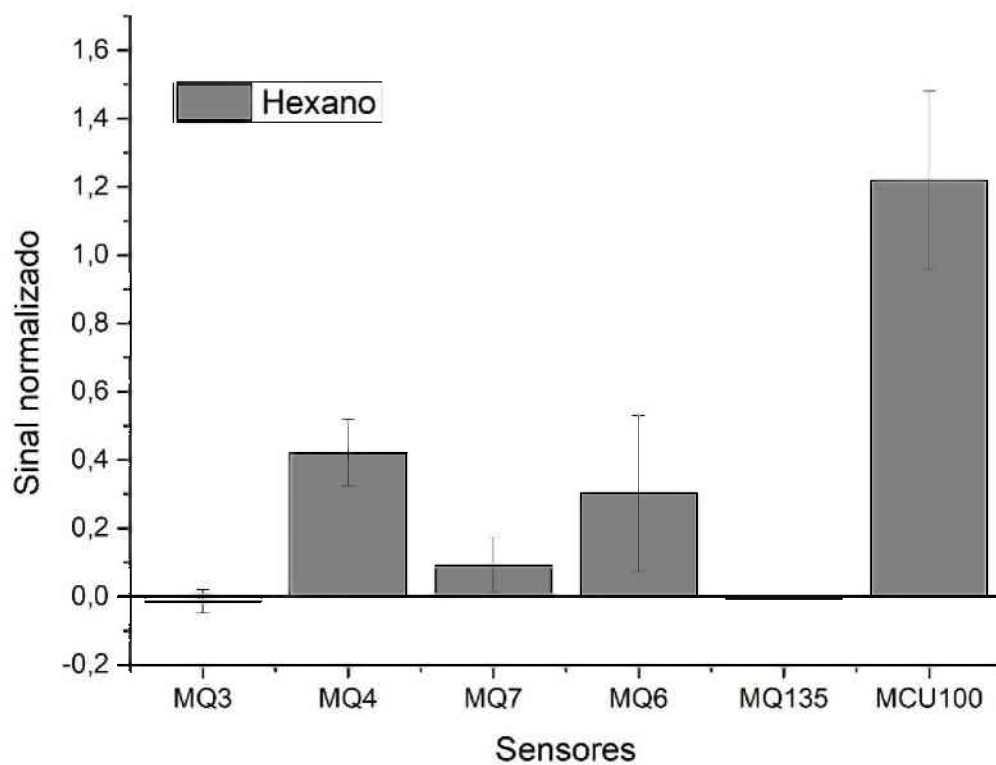
3.3.4 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE RESPOSTA DO NARIZ ELETRÔNICO PARA COVs.

A Figura 16 apresenta os perfis de resposta do nariz eletrônico durante a exposição aos vapores de acetato de etila, acetona, etanol, hexano e hidróxido de amônio. Os ensaios foram realizados em sistema de amostragem operando em modo de fluxo constante de 600 mL min^{-1} . Para cada experimento, foram adicionados $800 \mu\text{L}$ do respectivo analito em um mini borbulhador, sendo o vapor gerado e transportado até a câmara de medição por uma corrente de ar. Os sinais dos sensores foram adquiridos em intervalos de 30 s durante 5 min, permitindo avaliar o comportamento temporal das respostas do arranjo sensorial frente aos diferentes compostos voláteis.

Figura 16 - Perfis de resposta dos sensores MQ obtidos para os diferentes analitos avaliados: acetato de etila, acetona, hexano, etanol e hidróxido de amônio.







Fonte: Elaborado pela autora

Em termos de comportamento individual, verifica-se que o sensor MCU-1100 apresenta as maiores amplitudes de resposta para a maioria dos analitos, especialmente etanol, acetona e hexano, indicando repostas significativas a esses compostos voláteis. Esse comportamento está relacionado ao mecanismo de detecção dos sensores de óxidos metálicos, no qual esses analitos atuam como gases redutores, reagindo com o oxigênio adsorvido na superfície sensora e promovendo variações na resistência elétrica do dispositivo.

Adicionalmente, observa-se que todos os sensores apresentam algum grau de resposta cruzada aos diferentes analitos, característica inerente aos sistemas baseados em sensores do tipo MOX. Nesses dispositivos, a identificação dos compostos não depende da elevada seletividade individual de cada sensor, mas da combinação dos diferentes perfis de resposta gerados pelo arranjo eletrônico, permitindo a distinção dos analitos por meio de técnicas de reconhecimento de padrões.

O hidróxido de amônio, por sua vez, apresentou respostas de menor magnitude em comparação aos demais analitos avaliados. Esse comportamento pode estar relacionado à menor interação da amônia com os materiais sensíveis presentes no arranjo de sensores, refletindo diferenças nos mecanismos de adsorção e reação superficial responsáveis pela variação da resistência elétrica dos sensores MO.

De forma geral, os perfis observados na Figura 16 demonstram a capacidade discriminativa do nariz eletrônico, evidenciando a formação de assinaturas de resposta características para cada analito. Esses resultados fornecem a base para a aplicação de métodos quimiométricos multivariados, capazes de explorar as diferenças entre os padrões de resposta e promover a discriminação das substâncias avaliadas.

3.3.5 AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-PROCESSAMENTO DE SINAIS POR ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

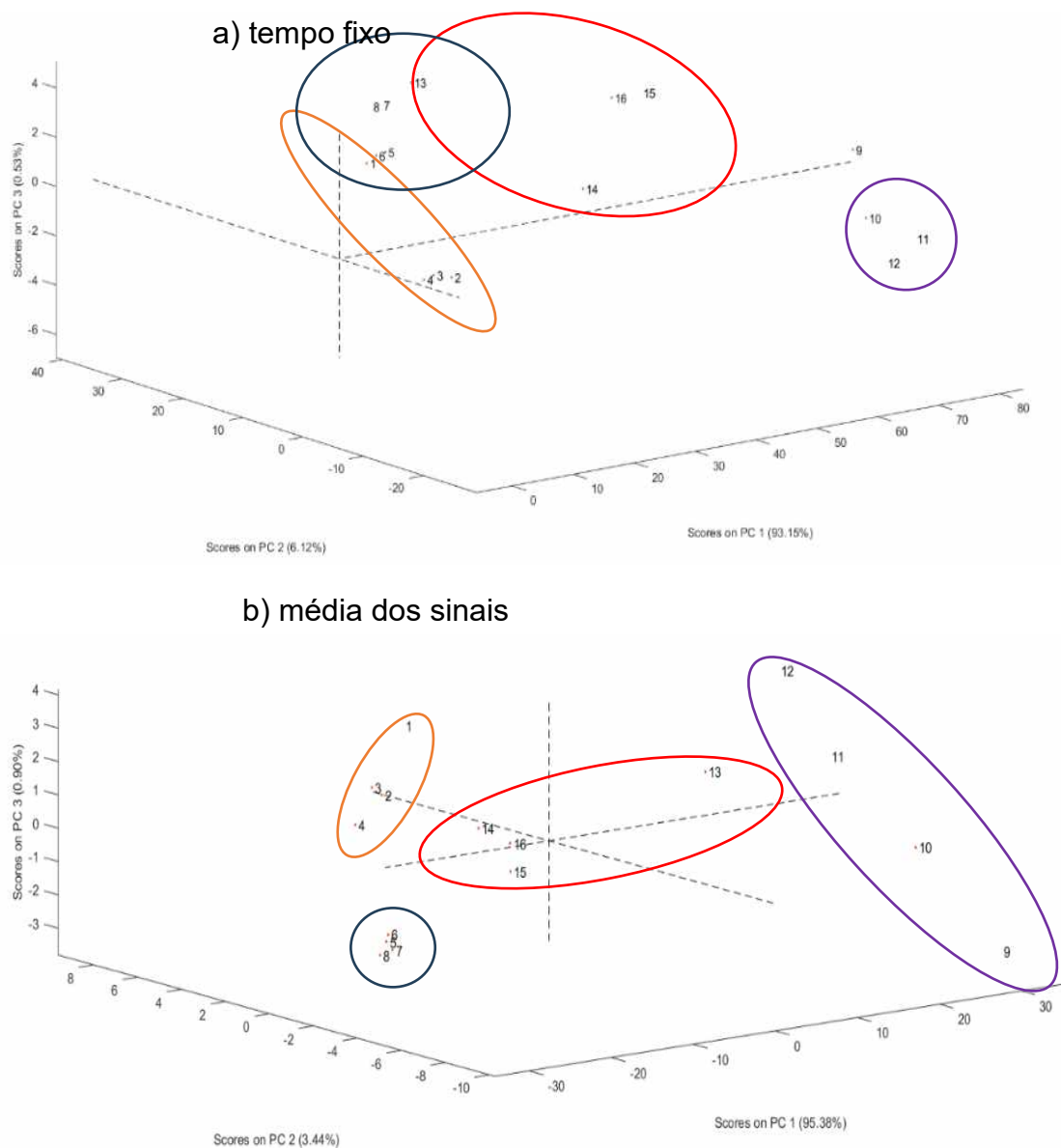
A resposta transiente dos sensores possibilita a extração de diferentes características dos sinais, as quais podem ser utilizadas na construção da matriz de dados para análises quimiométricas. Dessa forma, a escolha do método de

extração das informações do sinal é um fator determinante para o desempenho do sistema de reconhecimento de padrões. Neste estudo, foram comparadas três estratégias de tratamento dos dados: (a) utilização do valor do sinal obtido em um tempo fixo previamente estabelecido para todos os sensores; (b) cálculo da resposta média dos sensores; e (c) seleção do maior valor de resposta registrado ao longo de toda a análise.

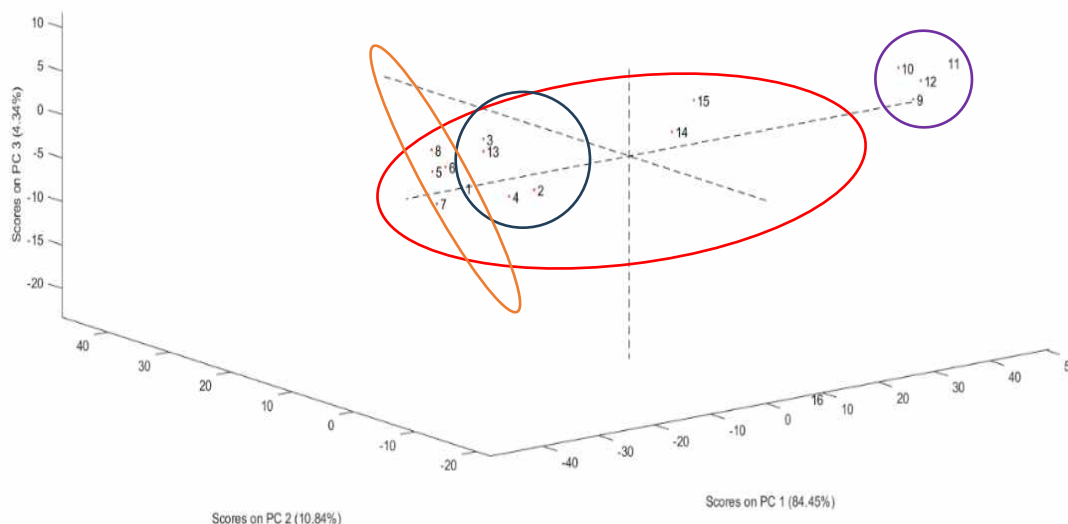
Para essa avaliação, os sinais dos sensores foram monitorados durante 420 s, com intervalos de aquisição de 30 s. Os ensaios foram conduzidos em sistema estático, utilizando-se 200 μ L de cada analito. Esse volume foi estabelecido considerando a configuração e as dimensões da vidraria empregada no sistema estático e foi mantido constante para todos os analitos avaliados. As substâncias foram analisadas individualmente, sem a formação de misturas. Foram utilizados como analitos modelo o isopropanol (amostras 1–4), o hidróxido de amônio (amostras 5–8), a acetona (amostras 9–12) e o acetato de etila (amostras 13–16).

Considerando a natureza multivariada dos dados gerados pelo arranjo de sensores, foi empregada a Análise de Componentes Principais, uma ferramenta quimiométrica não supervisionada, com o objetivo de avaliar a capacidade de discriminação dos analitos obtida para cada estratégia de extração das características. A Figura 17 apresenta as projeções dos gráficos de PCA obtidos para as diferentes abordagens avaliadas.

Figura 17 - Projeção PCA das amostras para diferentes estratégias de pré-processamento: (a) tempo fixo; (b) média dos sinais; (c) valor máximo



c) maior sinal



Fonte: Elaborado pela autora

A análise dos gráficos de PCA apresentados na Figura 17 evidencia a influência da estratégia de extração das características dos sinais na discriminação dos analitos pelo nariz eletrônico. As abordagens baseadas no valor máximo de resposta (Figura 17c) e no sinal obtido em um tempo fixo (Figura 17a) apresentaram menor variância explicada pelas primeiras componentes principais, indicando uma menor capacidade de representação da variabilidade presente no conjunto de dados.

Para a estratégia baseada em um tempo fixo, a menor contribuição das primeiras componentes principais sugere que o ponto de aquisição selecionado não concentrou a maior quantidade de informação discriminante entre os analitos avaliados. Considerando o comportamento transiente dos sensores, a resposta em um único instante pode não representar integralmente as diferenças presentes no perfil temporal dos sinais, o que pode ter contribuído para a menor separação dos grupos observada na análise exploratória.

De forma semelhante, a utilização do maior valor de resposta registrado durante a análise também apresentou menor eficiência na discriminação dos compostos. Embora essa abordagem considere a intensidade máxima da resposta dos sensores, a seleção de apenas um ponto da curva pode não contemplar toda a informação gerada durante o processo de exposição aos analitos, reduzindo a representação das características dos sinais utilizadas na construção da matriz de dados.

Em contrapartida, a estratégia baseada na média dos valores obtidos ao longo dos 420 s de aquisição (Figura 17b) apresentou o melhor desempenho, com 95,38% da variância total explicada pela primeira componente principal (PC1). Esse resultado indica que a integração dos diferentes pontos da resposta transiente proporcionou uma representação mais abrangente dos sinais gerados pelo arranjo multissensorial, favorecendo a discriminação entre isopropanol, hidróxido de amônio, acetona e acetato de etila.

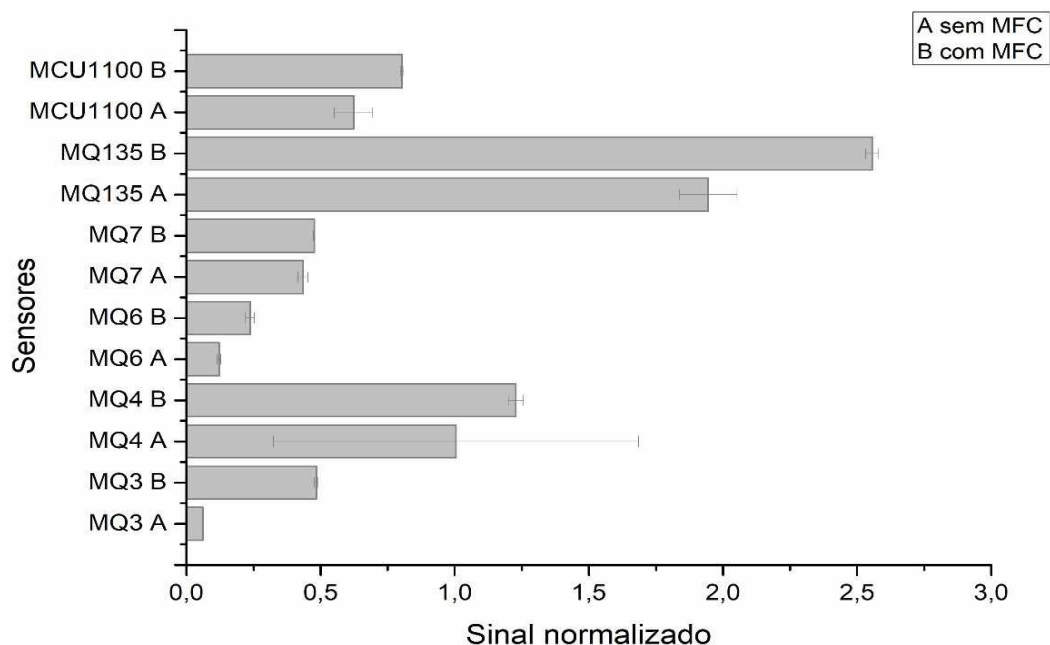
Dessa forma, a resposta média foi selecionada como a estratégia de extração de característica mais adequada para o tratamento dos dados do nariz eletrônico, uma vez que apresentou maior capacidade de representar a variabilidade associada aos diferentes analitos e melhor desempenho na análise exploratória por PCA.

3.3.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CONTROLE DE FLUXO DE MASSA NA RESPOSTA DOS SENSORES

Com o objetivo de avaliar a influência do controlador de fluxo de massa sobre a resposta dos sensores do nariz eletrônico, foi realizada uma comparação entre as respostas obtidas nas condições com e sem controle de fluxo. Para isso, foram adicionados 2000 μL de etanol ao mini borbulhador, sendo o fluxo de ar mantido constante em 600 mL min^{-1} para promover o borbulhamento da solução e o transporte dos compostos voláteis até a câmara de sensores por meio de tubos de politetrafluoretileno (PTFE). Os sinais dos sensores foram registrados em intervalos de 30 s durante todo o experimento.

A Figura 18 apresenta a média dos sinais normalizado obtidos para cada sensor nas condições sem controlador de fluxo de massa (SEM MFC) e com controlador de fluxo de massa (COM MFC). As barras de erro representam o desvio padrão das medições, permitindo avaliar a variabilidade e a reprodutibilidade das respostas em cada condição experimental.

Figura 18 - Resposta média dos sensores com e sem controle de fluxo de massa (MFC) em regime de platô



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 18 mostra que a utilização do controlador de fluxo de massa (MFC) influenciou as respostas dos sensores do e-nose. De modo geral, observou-se uma tendência de redução da variabilidade das medições para a maioria dos sensores quando o MFC foi empregado, evidenciada pelas menores barras de erro. Esse comportamento indica que o controle do fluxo proporcionou condições de amostragem mais reprodutíveis, favorecendo uma exposição mais uniforme dos sensores aos compostos voláteis.

A estabilidade do fluxo gasoso constitui um fator crítico em sistemas de nariz eletrônico, uma vez que variações no fluxo podem alterar a quantidade de analito transportada até a superfície sensível dos sensores, influenciando tanto a intensidade quanto a reprodutibilidade das respostas. Dessa forma, o emprego do MFC reduz oscilações durante a etapa de amostragem, contribuindo para maior estabilidade experimental e melhor consistência dos dados obtidos, conforme descrito na literatura para sistemas de sensores de gases e narizes eletrônicos (11,24).

Em relação à intensidade do sinal, verificou-se que a influência do MFC foi dependente do sensor empregado. Os sensores MQ135 e MQ4 apresentaram aumento da resposta média quando operados com controle de fluxo, enquanto MQ7 e MCU1100 exibiram diferenças menos pronunciadas entre as duas condições. Esses resultados evidenciam que o benefício do controle de fluxo está relacionado principalmente à melhoria da estabilidade e da reprodutibilidade das respostas, e não necessariamente ao aumento uniforme da intensidade do sinal para todos os sensores (81).

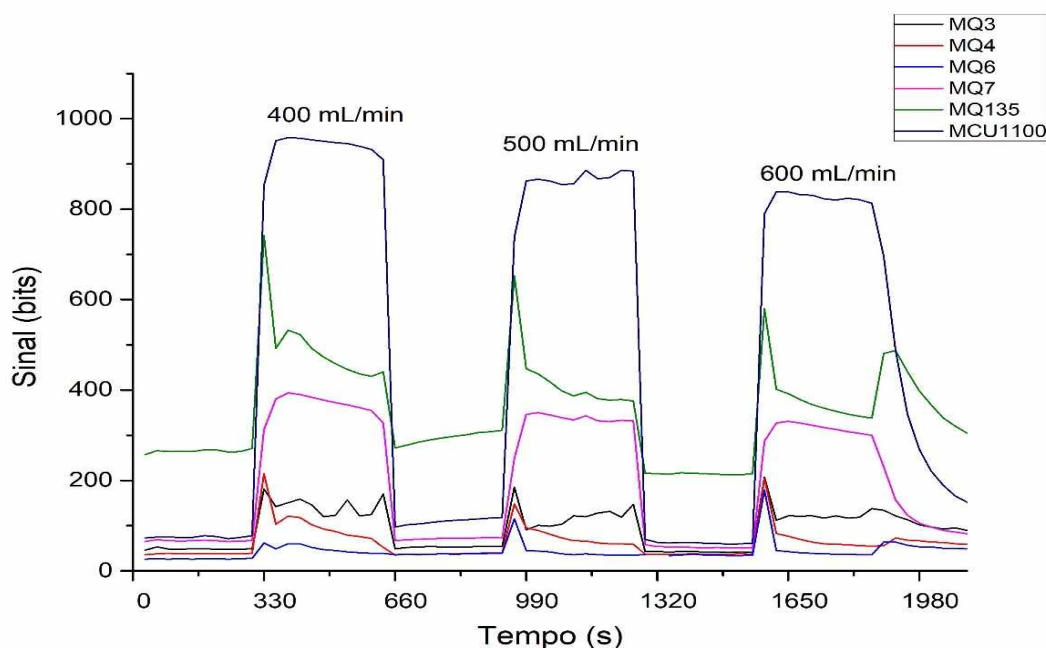
Considerando que métodos quimiométricos, como a Análise de Componentes Principais, dependem da obtenção de respostas reprodutíveis para o reconhecimento de padrões, a utilização do MFC mostrou-se uma estratégia adequada para minimizar a variabilidade experimental e garantir maior confiabilidade às análises subsequentes.

3.3.7 AVALIAÇÃO DA EFEITO FLUXO NA RESPOSTA DOS SENSORES

O fluxo de gás constitui um dos principais parâmetros operacionais em sistemas de nariz eletrônico, pois influencia diretamente o transporte dos compostos voláteis até a câmara de detecção e, conseqüentemente, a intensidade, a estabilidade e a reprodutibilidade das respostas dos sensores. Assim, neste estudo, foi realizada a otimização do fluxo de gás com o objetivo de investigar sua influência sobre o desempenho da plataforma. Para isso, foram avaliadas três condições operacionais, correspondentes às vazões de 400, 500 e 600 mL/min, selecionadas de forma a abranger uma faixa representativa e operacionalmente estável do sistema experimental, permitindo a análise do comportamento dos sensores sob diferentes condições de fluxo (Figura 19).

Para os ensaios, foram adicionados 2000 μ L de etanol ao mini borbulhador, enquanto o fluxo de ar foi ajustado para 400, 500 e 600 mL/min, promovendo o borbulhamento da solução e o transporte dos compostos voláteis até a câmara de sensores por meio de tubos de politetrafluoroetileno (PTFE). As respostas dos sensores foram registradas em intervalos de 30 s durante todo o experimento.

Figura 19 – Influência do fluxo de gás (400, 500 e 600 mL/min) na resposta dos sensores da plataforma do nariz eletrônico.



Fonte: Elaborado pela autora

A variação do fluxo de gás de arraste influenciou diretamente a magnitude das respostas dos sensores, sendo observado maior sinal na condição de 400 mL/min, seguida por 500 mL/min e, por fim, menor resposta em 600 mL/min. Esse comportamento está associado ao aumento do tempo de residência do analito na câmara de medição em menores vazões, o que favorece processos de difusão e maior interação das moléculas com a superfície dos sensores semicondutores.

Em regimes de maior vazão, observou-se uma redução progressiva da intensidade do sinal dos sensores. Esse comportamento pode estar relacionado às alterações nas condições de transporte do analito até a superfície sensível, uma vez que a vazão influencia o tempo de interação entre a fase gasosa e o material sensor e, conseqüentemente, os processos de adsorção, reação superficial e transferência de carga. Esse efeito é consistente com o observado por Frank, Köhler (82), que demonstraram que a vazão do gás constitui um importante parâmetro das condições de medição de sensores baseados em SnO_2 , influenciando os perfis de condutância e a sensibilidade dos dispositivos.

Os autores associaram essas alterações às condições de transporte do gás na camada sensível e à cinética das reações superficiais.

Dessa forma, fluxos mais baixos tendem a favorecer uma maior interação entre os compostos voláteis e a superfície sensível dos sensores, resultando em maiores intensidades dos sinais. Em contrapartida, vazões mais elevadas podem reduzir o tempo de contato entre os analitos e os elementos sensores, ocasionando diminuição da magnitude da resposta. Entretanto, condições de maiores fluxos podem proporcionar vantagens operacionais, como maior renovação da atmosfera na câmara de medição, redução do tempo de purga entre ensaios e maior estabilidade do sistema durante ciclos sucessivos de análise. No presente estudo, o fluxo de 600 mL min⁻¹ foi selecionada como a condição de maior escoamento avaliada, permitindo investigar a influência desse parâmetro sobre o desempenho da plataforma e a resposta dos sensores em condições operacionais mais dinâmicas.

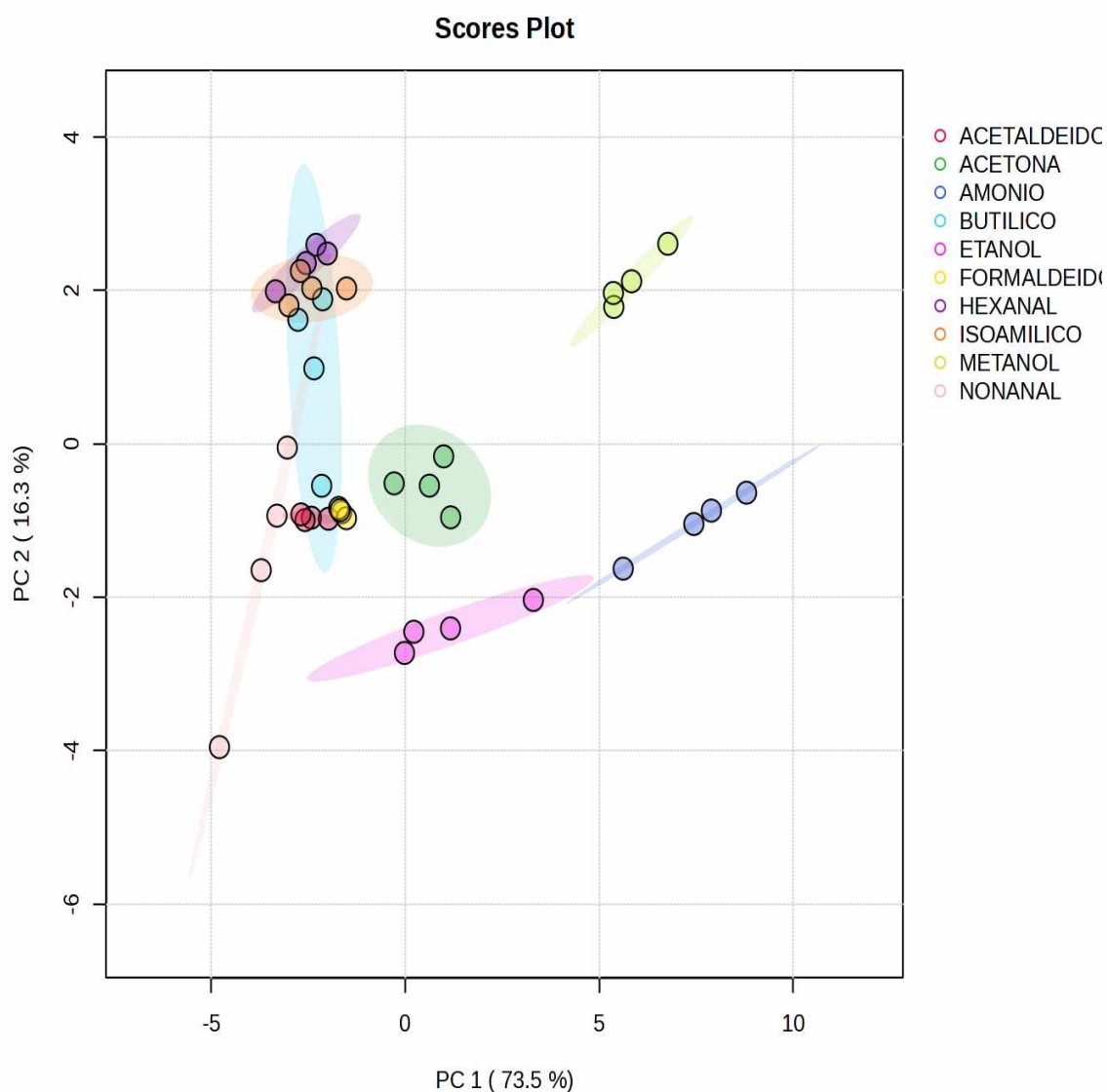
3.3.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Após a definição das condições operacionais da plataforma e-nose, incluindo a estabilização da linha de base, a otimização do protocolo de amostragem contínua, os ciclos de limpeza dos sensores, a estratégia de pré-processamento e extração de características dos sinais e o controle do fluxo gasoso, o sistema foi aplicado à discriminação de diferentes compostos voláteis. Foram avaliados analitos pertencentes a distintas classes químicas, incluindo álcoois (etanol, metanol, butanol e álcool isoamílico), aldeídos (acetaldeído, formaldeído, hexanal e nonanal), cetona (acetona) e composto nitrogenado (amônia). As respostas obtidas pelo arranjo multissensorial foram submetidas à análise multivariada, inicialmente por meio da Análise de Componentes Principais (PCA), com o objetivo de investigar a capacidade da plataforma em reconhecer padrões de resposta e discriminar os diferentes compostos avaliados.

A Figura 20 apresenta o gráfico de escores obtido por meio da Análise de Componentes Principais a partir das respostas da plataforma e-nose para os diferentes compostos voláteis avaliados. A PCA é uma técnica estatística

amplamente empregada em sistemas de nariz eletrônico por permitir a redução da dimensionalidade dos dados, preservando a maior parte da informação contida nas respostas dos sensores e facilitando a visualização das relações de similaridade e dissimilaridade entre as amostras.

Figura 20 - Gráfico de escores da Análise de Componentes Principais obtido a partir das respostas da plataforma e-nose para os compostos voláteis avaliados. As componentes principais PC1 e PC2 explicaram 73,5% e 16,3% da variância total dos dados, respectivamente, correspondendo a 89,8% da variância acumulada.



Fonte: Elaborado pela autora

As duas primeiras componentes principais explicaram conjuntamente 89,8% da variância total dos dados, sendo 73,5% atribuídos à primeira componente principal (PC1) e 16,3% à segunda componente principal (PC2). Esse elevado percentual de variância acumulada demonstra que a maior parte da informação presente nos dados originais foi preservada no plano bidimensional gerado pela análise, permitindo uma representação confiável dos padrões de resposta obtidos para os compostos estudados.

Observa-se a formação de agrupamentos distintos para a maioria dos compostos analisados, evidenciando a capacidade discriminatória da plataforma desenvolvida. A amônia apresentou posicionamento isolado na região de valores positivos de PC1, demonstrando um perfil de resposta significativamente diferente dos demais compostos. Esse comportamento pode ser atribuído à sua natureza química particular, caracterizada pela presença de nitrogênio e elevada basicidade, resultando em interações diferenciadas com os sensores semicondutores presentes no arranjo.

Os compostos metanol e etanol também apresentaram agrupamentos bem definidos e separados dos demais grupos, indicando que o sistema foi capaz de identificar diferenças significativas em seus perfis voláteis. A acetona, por sua vez, ocupou uma região intermediária do espaço multivariado, permanecendo claramente diferenciada dos demais compostos avaliados.

Além da discriminação individual dos compostos, a PCA permitiu identificar tendências de agrupamento relacionadas às suas classes químicas. Os aldeídos avaliados, representados por acetaldeído, formaldeído, hexanal e nonanal, apresentaram distribuição em regiões relativamente próximas do espaço de projeção quando comparados aos compostos pertencentes a outras classes químicas. Esse comportamento sugere a existência de similaridades nos padrões de resposta gerados pelos sensores para compostos contendo o grupo funcional aldeído.

De forma semelhante, os álcoois avaliados, incluindo etanol, metanol, álcool butílico e álcool isoamílico, apresentaram características comuns em seus perfis de resposta, embora a PCA tenha demonstrado capacidade suficiente para diferenciar individualmente cada composto. As diferenças observadas entre

os agrupamentos podem estar associadas a fatores como tamanho da cadeia carbônica, polaridade, pressão de vapor e volatilidade dos analitos.

Entretanto, observa-se que alguns compostos pertencentes a diferentes classes químicas apresentaram regiões parcialmente próximas no espaço multivariado, como observado para hexanal, álcool isoamílico e álcool butílico. Esse comportamento indica que, embora a função química exerça influência significativa sobre as respostas dos sensores, outros fatores estruturais e físico-químicos também contribuem para a formação das assinaturas químicas registradas pela plataforma.

Outro aspecto relevante observado na Figura 20 é a reduzida dispersão das réplicas pertencentes a cada grupo. As amostras replicadas permaneceram concentradas em regiões próximas do espaço de projeção, evidenciando a boa repetibilidade das medições e a consistência das respostas obtidas após a otimização dos parâmetros operacionais da plataforma e-nose. Esse comportamento demonstra que o sistema foi capaz de gerar assinaturas químicas reproduzíveis para os diferentes compostos analisados, contribuindo para a confiabilidade das análises multivariadas realizadas.

A formação dos agrupamentos pode ser mais bem compreendida por meio da análise dos **pesos (*loadings*)** associados às variáveis originais. Os valores dos *loadings* dos sensores para as componentes PC1 e PC2 são apresentados na Tabela 5, enquanto sua representação gráfica é apresentada na Figura 21. Os *loadings* indicam a contribuição de cada sensor para a formação das componentes principais, sendo que valores de maior magnitude absoluta indicam maior participação da respectiva variável na variabilidade descrita pelas componentes.

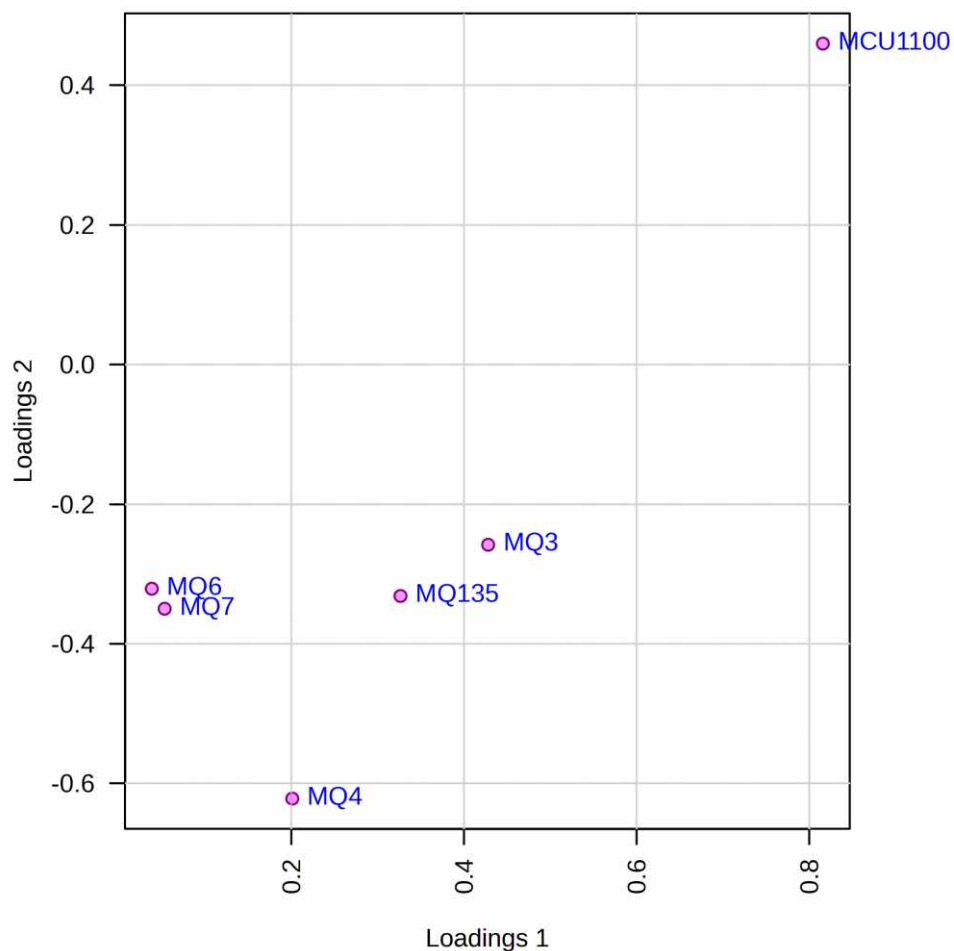
Tabela 5 - Pesos (loadings) dos sensores nas componentes principais PC1 e PC2 obtidas pela análise de componentes principais.

Sensores	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
MQ3	0,4281	-0,2581	-0,7943	-0,0997	-0,2255	0,2417
MQ4	0,2013	-0,6218	0,2657	0,0902	-0,4558	-0,5352
MQ6	0,0386	-0,3211	0,4504	-0,3196	-0,2126	0,7384
MQ7	0,0535	-0,3499	0,0274	0,8208	0,3464	0,2834
MQ135	0,3266	-0,3315	0,0708	-0,4243	0,7544	-0,1709
MCU1100	0,8156	0,4598	0,2998	0,1613	-0,0839	0,0201

Fonte: Elaborado pela autora.

A representação gráfica dos *loadings* é apresentada na Figura 21 e permite visualizar a contribuição relativa de cada sensor para as duas primeiras componentes principais. A utilização conjunta da tabela e da representação gráfica facilita a identificação dos sensores que apresentam maior participação na construção dos eixos PC1 e PC2.

Figura 21- Gráfico dos pesos (loadings) dos sensores nas componentes principais PC1 e PC2 obtidas pela análise de componentes principais das respostas da plataforma e-nose.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na PC1, o maior *loading* foi observado para o sensor MCU1100 (0,816), indicando que esse sensor apresentou a maior contribuição individual para a variabilidade representada por essa componente. Também foram observadas contribuições relevantes dos sensores MQ3 (0,428) e MQ135 (0,327). Os sensores MQ4 (0,201), MQ7 (0,053) e MQ6 (0,039) apresentaram contribuições de menor magnitude para a PC1. Dessa forma, a principal distribuição das amostras ao longo do eixo horizontal da Figura 20 está associada, sobretudo, ao padrão de resposta do MCU1100, com participação adicional dos sensores MQ3 e MQ135.

Para a PC2, o maior *loading* em módulo foi observado para o MQ4 (-0,622), seguido pelo MCU1100 (0,460), MQ7 (-0,350), MQ135 (-0,331), MQ6 (-0,321) e MQ3 (-0,258). Esses resultados demonstram que a segunda componente apresenta contribuição de diferentes sensores da matriz, com destaque para o MQ4 e o MCU1100. O contraste entre o *loading* negativo do MQ4 e o *loading* positivo do MCU1100 evidencia uma contribuição em direções opostas para a construção da PC2, contribuindo para a distribuição das amostras ao longo do eixo vertical observado na Figura 20.

A análise conjunta dos gráficos de scores e *loadings* permite relacionar a posição das amostras no espaço multivariado aos sensores que mais contribuem para a formação das componentes principais. Nesse contexto, a predominância do MCU1100 na PC1 está associada à sua elevada contribuição para a variabilidade descrita pelo eixo horizontal, enquanto a maior magnitude do *loading* do MQ4 na PC2 evidencia sua relevância para a variabilidade representada pelo eixo vertical.

A interpretação dos *loadings* também demonstra que a discriminação observada na PCA não está associada à resposta de um único sensor. Embora o MCU1100 apresente a maior contribuição para a PC1 e o MQ4 apresente o maior *loading* em módulo para a PC2, os demais sensores também participam da construção das componentes. Dessa forma, a separação observada no gráfico de scores resulta do perfil conjunto e multivariado das respostas da matriz sensorial, característica fundamental dos sistemas de nariz eletrônico.

É importante destacar que os valores positivos e negativos dos *loadings* representam a direção da contribuição das variáveis para cada componente, não devendo ser interpretados isoladamente como indicativos de maior ou menor sensibilidade do sensor. Nesse contexto, a magnitude absoluta do *loading* é utilizada para avaliar a importância relativa da variável na construção da componente. Portanto, o elevado *loading* do MCU1100 na PC1 demonstra sua forte contribuição para a variabilidade descrita por essa componente, mas não permite, isoladamente, afirmar que esse sensor apresenta maior sensibilidade analítica aos compostos avaliados.

De modo geral, os resultados obtidos demonstram que a plataforma e-nose foi capaz de gerar respostas multivariadas suficientemente distintas para

promover a separação dos diferentes compostos voláteis no espaço definido pelas duas primeiras componentes principais. A elevada variância acumulada de 89,8%, associada à formação de agrupamentos relativamente definidos e à baixa dispersão das réplicas, indica que a combinação dos sensores empregados fornece assinaturas multissensoriais características para os compostos avaliados.

A análise dos *loadings* complementa essa interpretação ao demonstrar que diferentes sensores contribuem de maneira distinta para a formação das componentes principais. Assim, a capacidade discriminativa observada não depende da seletividade individual de um único sensor, mas da resposta integrada da matriz sensorial. Esses resultados evidenciam o potencial da plataforma desenvolvida para aplicações de análise discriminativa e reconhecimento de compostos voláteis, uma vez que a diferenciação dos analitos é baseada no padrão global de resposta produzido pelo conjunto de sensores.

De maneira geral, os resultados obtidos pela PCA demonstram que a plataforma desenvolvida foi capaz de diferenciar eficientemente compostos pertencentes a distintas classes químicas, gerando assinaturas características para cada analito avaliado. A elevada variância explicada pelas duas primeiras componentes principais, associada à formação de agrupamentos bem definidos e à boa repetibilidade experimental, evidencia o potencial da plataforma para aplicações envolvendo reconhecimento de padrões, classificação de amostras e discriminação de compostos voláteis.

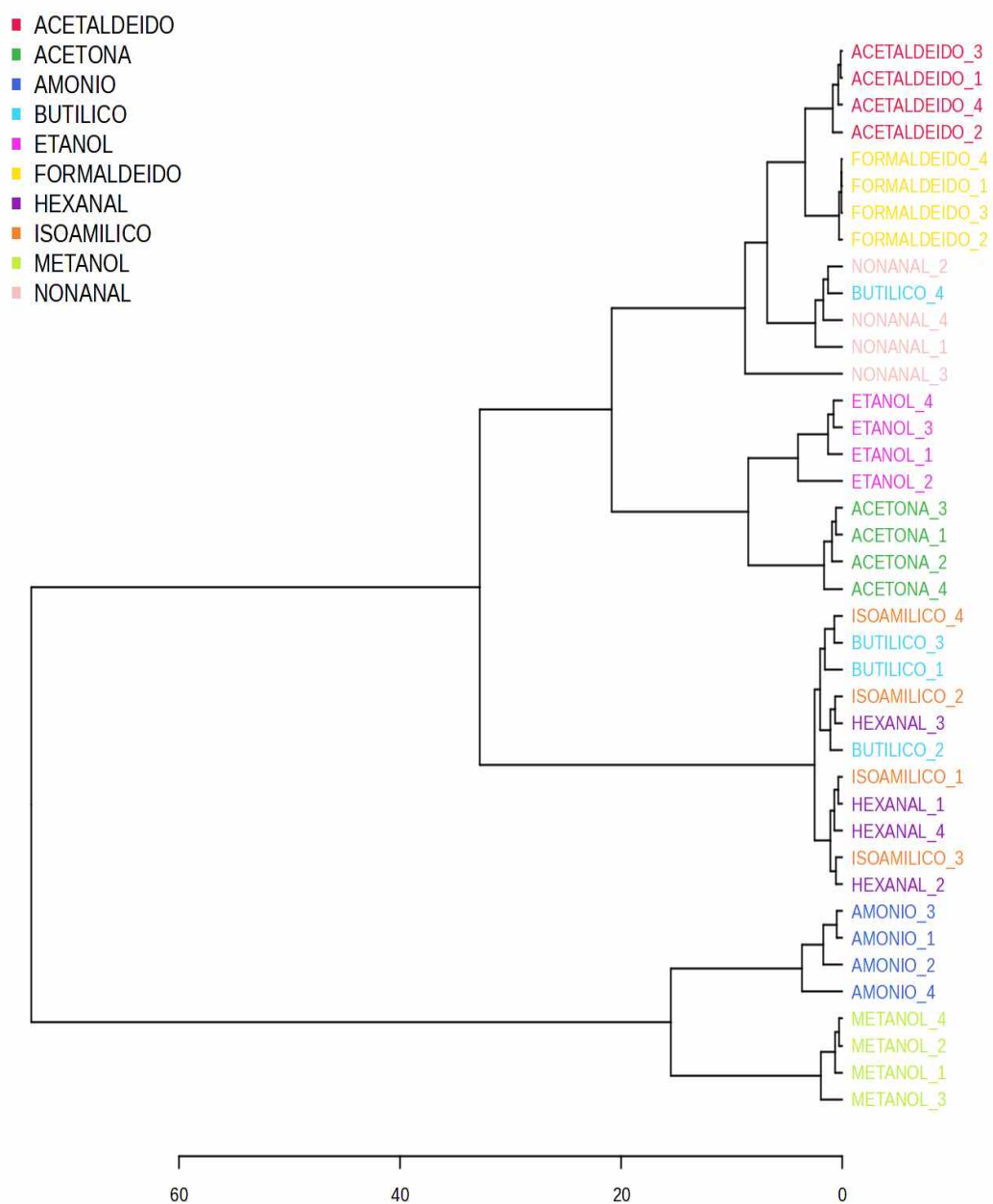
3.3.9 ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTO

Com o intuito de investigar as relações de similaridade entre os compostos avaliados, os dados obtidos para acetaldeído, acetona, amônia, álcool butílico, etanol, formaldeído, hexanal, álcool isoamílico, metanol e nonanal foram submetidos à Análise Hierárquica de Agrupamento. Essa abordagem permite visualizar a organização das amostras em função da semelhança de seus perfis

de resposta, fornecendo informações sobre os padrões de agrupamento presentes no conjunto de dados.

A Figura 22 apresenta o dendrograma obtido pela Análise Hierárquica de Agrupamento para os compostos voláteis avaliados. Observa-se a formação de grupos bem definidos, evidenciando a capacidade da plataforma e-nose em diferenciar compostos com características químicas distintas e, simultaneamente, reconhecer relações de proximidade entre analitos que apresentam respostas semelhantes no conjunto de sensores.

Figura 22 - Dendrograma obtido por Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) a partir das respostas da plataforma e-nose para os compostos voláteis avaliados, evidenciando as relações de similaridade entre as amostras e a formação de agrupamentos de acordo com os respectivos perfis de resposta dos sensores.



Fonte: Elaborado pela autora

Entre os agrupamentos formados, destaca-se a associação entre acetaldeído, formaldeído e nonanal, indicando que esses compostos compartilham características capazes de produzir padrões de resposta semelhantes. De forma análoga, hexanal, álcool isoamílico e álcool butílico apresentaram proximidade hierárquica, sugerindo que propriedades relacionadas à estrutura molecular e ao comportamento na fase gasosa influenciaram de maneira semelhante a resposta dos sensores.

Os compostos metanol, amônia, etanol e acetona apresentaram maior distanciamento em relação aos demais agrupamentos, evidenciando a presença de assinaturas químicas suficientemente distintas para serem reconhecidas pela plataforma. Esse comportamento está de acordo com o observado na PCA, na qual esses compostos também apresentaram separação mais pronunciada em relação aos demais analitos avaliados.

A organização hierárquica observada sugere que o sistema desenvolvido foi capaz de captar diferenças associadas não apenas à natureza química dos compostos, mas também a propriedades físico-químicas que influenciam sua interação com os sensores, como polaridade, volatilidade e massa molecular. Dessa forma, os agrupamentos obtidos refletem a resposta global do arranjo sensorial frente aos diferentes perfis voláteis investigados.

Além disso, a proximidade entre as réplicas de cada composto demonstra a consistência das respostas obtidas durante as análises, evidenciando a boa repetibilidade experimental alcançada após a otimização dos parâmetros operacionais da plataforma. Em conjunto, os resultados obtidos pela HCA reforçam a capacidade discriminatória do sistema desenvolvido e confirmam seu potencial para aplicações envolvendo reconhecimento de padrões e classificação de compostos voláteis.

3.4 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 1

Neste capítulo foi apresentado o desenvolvimento, a otimização e a avaliação da plataforma e-nose proposta, contemplando desde a concepção da arquitetura eletrônica e do arranjo sensorial até a definição das condições experimentais empregadas nas análises. A integração dos sensores

semicondutores, do sistema de aquisição de dados, do controle de fluxo e da plataforma analítica produzida por manufatura aditiva resultou em um sistema compacto, de baixo custo e adequado para a análise de compostos voláteis.

Os estudos de otimização evidenciaram a importância do controle das condições experimentais para o desempenho da plataforma. A avaliação da estabilidade da linha de base demonstrou baixa variabilidade das respostas dos sensores em condição de branco, enquanto a normalização dos sinais contribuiu para minimizar interferências associadas ao sinal de fundo e melhorar a comparabilidade entre as medições. Adicionalmente, a análise das diferentes estratégias de pré-processamento indicou que a utilização da média dos sinais forneceu a representação mais consistente das respostas sensoriais para as etapas posteriores de análise multivariada.

A implementação do controlador de fluxo de massa permitiu maior estabilidade operacional e redução da variabilidade experimental, enquanto a otimização do fluxo e o desenvolvimento da câmara de medição contribuíram para o estabelecimento de condições mais adequadas de amostragem e purga. Em conjunto, essas modificações possibilitaram a obtenção de respostas mais consistentes e reproduzíveis ao longo dos ensaios realizados.

A aplicação da plataforma na análise de compostos pertencentes a diferentes classes químicas demonstrou a capacidade do sistema em gerar padrões de resposta característicos para os analitos investigados. Os resultados obtidos por PCA e HCA evidenciaram a formação de agrupamentos distintos e a identificação de relações de similaridade entre os compostos avaliados, confirmando a capacidade da plataforma em diferenciar perfis voláteis distintos.

Dessa forma, as etapas de desenvolvimento e otimização realizadas permitiram estabelecer uma plataforma e-nose com desempenho adequado para estudos de reconhecimento de padrões químicos, fornecendo uma base experimental consistente para as aplicações e investigações apresentadas nos capítulos seguintes.

CAPÍTULO 2

DESENVOLVIMENTO DE ARRANJO DE SENSORES COLORIMÉTRICO EM PAPEL COM AQUISIÇÃO AUTOMATIZADA DE SINAIS ANALÍTICOS POR SMART PAD COM SENSOR MULTICANAL APLICADA À ANÁLISE DE ALIMENTOS

4 ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS

Neste Capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos que sustentam a construção e aplicação do arranjo sensor colorimétrico, abordando aspectos relacionados às classes de reagentes, aos substratos empregados para sua imobilização, às estratégias de detecção dos sinais analíticos e às matrizes analisadas.

Com base nesses fundamentos, este capítulo tem como objetivo descrever o desenvolvimento de um arranjo sensor colorimétrico em papel utilizando indicadores ácido-base, integrado a uma plataforma automatizada (Smart Pad) equipada com um sensor óptico multicanal. Adicionalmente, é apresentada uma comparação entre o desempenho dessa plataforma e o modelo convencional de cores RGB, bem como sua aplicação na detecção e discriminação de amostras alimentícias empregando ferramentas quimiométricas, como a Análise de Componentes Principais e a Análise Hierárquica de Agrupamento, para reconhecimento e interpretação dos padrões de resposta.

4.1.1 CLASSES DE CORANTES EMPREGADOS EM ARRANJOS SENSORES COLORIMÉTRICOS

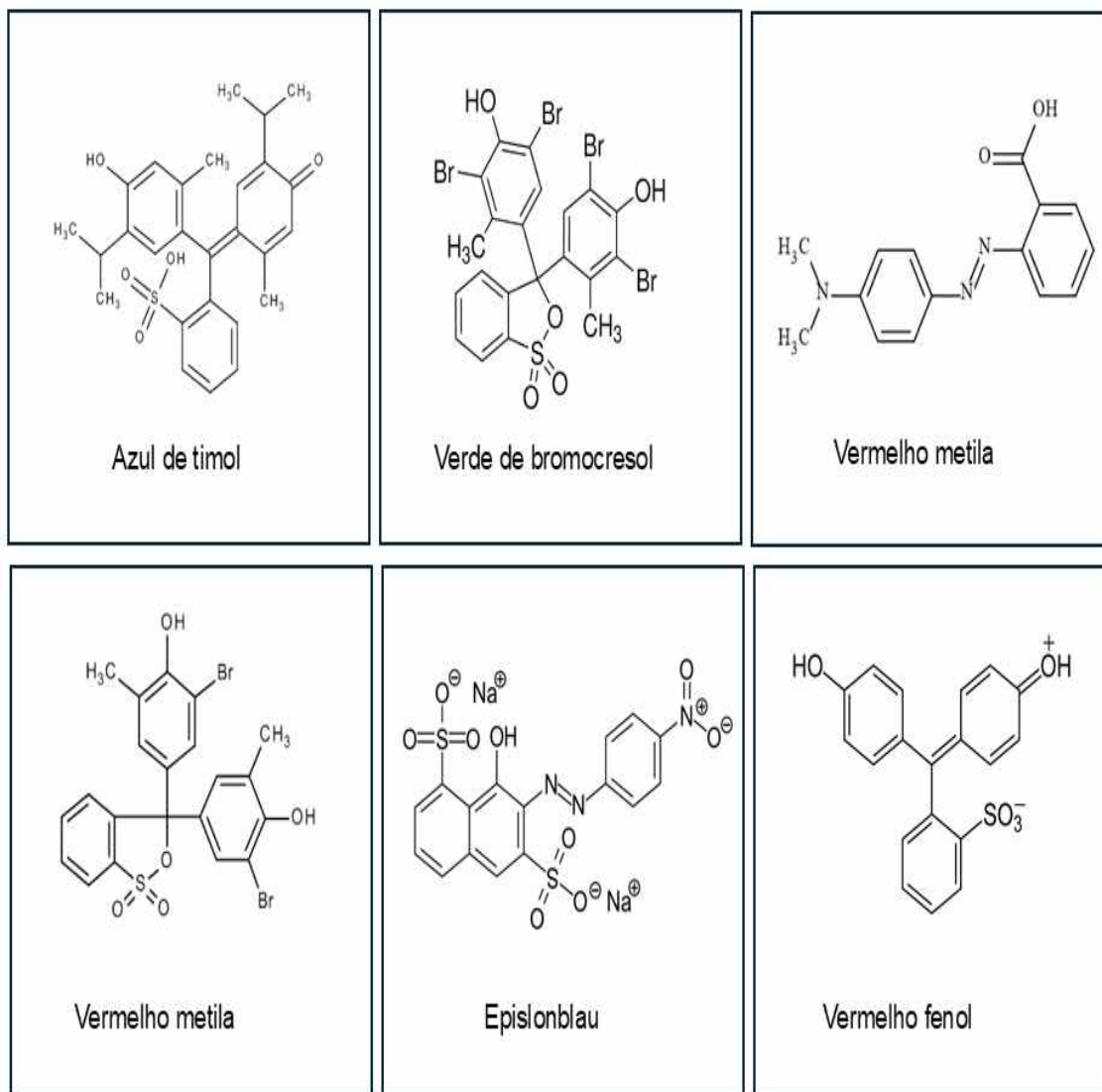
Os arranjos de sensores colorimétricos são constituídos por diferentes classes de corantes quimiorresponsivos, selecionados de acordo com suas propriedades químicas e seus mecanismos de interação com os analitos de interesse. A combinação dessas diferentes classes em uma única matriz sensora permite explorar múltiplos mecanismos de interação molecular, ampliando a diversidade das respostas geradas pelo arranjo. Essa abordagem favorece a obtenção de padrões de resposta ou impressões digitais aumentando a capacidade discriminatória dos narizes optoeletrônicos frente a misturas gasosas complexas (36),(79).

A seleção dos corantes deve considerar parâmetros como sensibilidade, seletividade, estabilidade química e capacidade de produzir respostas coloridas suficientemente distintas após a exposição aos analitos. A associação de

compostos com diferentes mecanismos de resposta permite ampliar a faixa de sensibilidade da matriz sensora e melhorar a resolução analítica do sistema (83).

Entre as principais classes de reagentes empregadas em narizes optoeletrônicos destacam-se: (i) ácidos e bases de Lewis, representados principalmente por metaloporfirinas e outros complexos metálicos capazes de interagir com moléculas por processos de coordenação; (ii) ácidos e bases de Brønsted, como indicadores sensíveis a alterações de acidez e basicidade do meio; (iii) corantes redox, que mudam de cor em função do estado de oxidação da espécie química; (iv) nanopartículas plasmônicas e sistemas colorimétricos baseados em agregação, cuja resposta óptica está associada à ressonância plasmônica de superfície localizada; e (v) corantes solvatocrômicos, sensíveis a alterações da polaridade do meio, como o corante de Reichardt (79).

Dentre essas classes, os indicadores ácidos-base destacam-se pela elevada sensibilidade às alterações nas condições químicas do meio, sendo amplamente empregados em sistemas sensores colorimétricos. A Figura 23 apresenta estruturas químicas representativas dessa classe, nas quais se observa a presença de sistemas π conjugados associados a grupos funcionais ionizáveis. A conjugação eletrônica ao longo da cadeia molecular e a possibilidade de ionização desses grupos influenciam a distribuição de densidade eletrônica, refletindo-se nas propriedades de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Figura 23 - Estruturas químicas de corantes ácido-base aplicados em ASC.

Fonte: Elaborado pela autora

Os corantes apresentados pertencem predominantemente à classe dos indicadores ácidos-base orgânicos, cujo comportamento é fundamentado em equilíbrios ácido-base. Essas moléculas apresentam estruturas aromáticas conjugadas associadas à presença de grupos ionizáveis, de modo que alterações no meio promovem modificações na distribuição eletrônica da molécula. Como consequência, ocorrem deslocamentos nas bandas de absorção na região do visível, resultando em mudanças de coloração. Em geral, esses indicadores comportam-se como ácidos ou bases fracas, estabelecendo

equilíbrio entre a forma protonada e desprotonada, conforme representado na Equação (3).

$$\text{Equação 7 : } \Delta I = I_B - I_A$$

Nesse equilíbrio, HInd representa a forma protonada do indicador, enquanto Ind⁻ corresponde à forma desprotonada. A posição desse equilíbrio depende do pH do meio e é determinada pelo valor de pKa de cada corante. Como as formas protonada e desprotonada apresentam colorações distintas, a interação com compostos voláteis pode deslocar esse equilíbrio, produzindo variações mensuráveis de cor, constituindo a base da aplicação desses corantes em ASC para reconhecimento e discriminação de padrões de resposta (34,59,65,67).

A utilização combinada de indicadores com diferentes valores de pKa permite ampliar a faixa de resposta da matriz sensora, possibilitando a detecção de alterações químicas em diferentes intervalos de pH. Essa diversidade de resposta constitui a base do sensoriamento cruzado em narizes optoeletrônicos, favorecendo a geração de assinaturas colorimétricas capazes de distinguir diferentes perfis químicos por meio de técnicas multivariadas de reconhecimento de padrões (84).

A Tabela 6 apresenta as faixas de transição de pH e as respectivas variações de coloração de alguns indicadores ácido-base comumente empregados em arranjos sensores colorimétricos. A diversidade desses intervalos de resposta permite a obtenção de matrizes sensoriais com boa cobertura analítica.

Tabela 6 - Indicadores ácido-base: faixas de transição de pH e variação de cor

Indicador		Faixa de pH (Transição)	Intervalo de Cor
Azul de Timol (1ª transição)		1,2 – 2,8	Vermelho ----- Amarelo
Verde de Bromocresol		3,8 - 5,4	Amarelo ----- Azul
Vermelho de Metila		4,4 - 6,2	Vermelho ----- Amarelo
Púrpura de Bromocresol		5,2 - 6,8	Amarelo ----- Roxo
Epsi"Azul de Epsol")		11 - 13	Amarelo ----- Azul
Vermelho de Fenol		6,4 - 8,0	Amarelo ----- Vermelho

Fonte: Elaborado pela autora

4.1.2 SUBSTRATOS UTILIZADOS EM ARRANJOS DE SENSORES COLORIMÉTRICOS

Embora a escolha do corante seja um fator fundamental para a eficiência dos narizes optoeletrônicos, o desempenho do arranjo também é fortemente influenciado pelas características do substrato onde o indicador é imobilizado (83). Entre os materiais mais empregados destacam-se sílica-gel, papéis de filtro e membranas poliméricas à base de polietileno tereftalato (PET), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e polipropileno (PP) (26,79,84) . A deposição dos reagentes pode ser realizada por diferentes estratégias, incluindo técnicas como spin-coating, impressão inkjet e sistemas robóticos baseados em dip-pen. Em geral, substratos com caráter hidrofóbico são preferíveis, pois minimizam interferências associadas à umidade ambiental durante a operação dos sensores colorimétricos (36).

De modo geral, os substratos empregados na imobilização de sensores colorimétricos devem apresentar características físico-químicas compatíveis com a estabilidade e o desempenho analítico do sistema, incluindo inércia química frente aos corantes, superfícies que favoreçam a deposição homogênea

dos indicadores, fundo óptico adequado (branco ou transparente) para aquisição dos sinais, caráter hidrofóbico para minimizar interferências da umidade atmosférica e microestrutura porosa com elevada área superficial, capaz de favorecer a difusão dos analitos até os sítios cromogênicos (85).

Desse modo, os substratos à base de papel têm sido amplamente utilizados na fabricação de sensores colorimétricos, devido a maior facilidade de fabricação e funcionalização devido à sua facilidade de processamento e funcionalização. Materiais celulósicos apresentam estrutura fibrosa e porosa, além de elevada área superficial, características que favorecem a imobilização eficiente de corantes e o transporte de analitos por ação capilar (86). A Essa propriedade permite o desenvolvimento de dispositivos analíticos passivos, dispensando o uso de sistemas externos de bombeamento (87).

Do ponto de vista da aquisição de sinais, o papel apresenta fundo branco intrínseco, o que contribui para o aumento do contraste dos sinais colorimétricos e melhora a relação sinal/ruído durante a aquisição das imagens. Além disso, sua compatibilidade com diferentes técnicas de microfabricação, como impressão inkjet, serigrafia e deposição por drop-casting, possibilita a produção de dispositivos analíticos descartáveis, portáteis e de baixo custo (88). Tais características tornam esses substratos particularmente atrativos para aplicações em análises descentralizadas.

4.1.3 MÉTODOS DE DETECÇÃO COLORIMÉTRICA BASEADOS EM PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

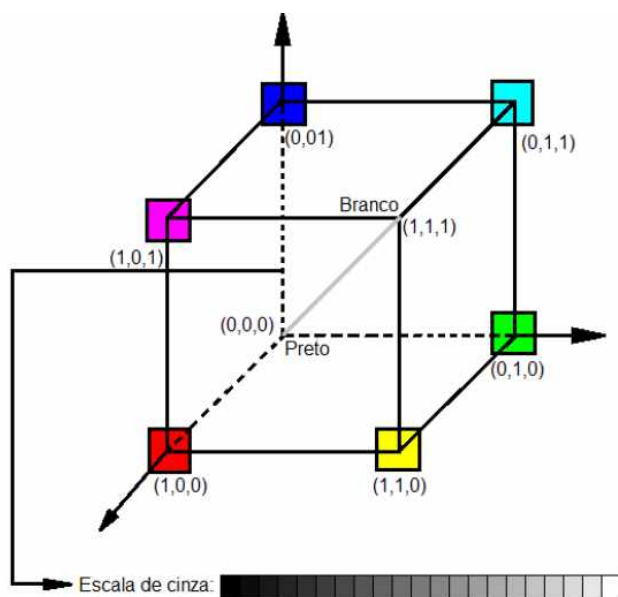
A utilização de sensores colorimétricos associados à aquisição digital de imagens tem se destacado como uma estratégia promissora. Nesse tipo de sistema, as variações de cores resultantes da interação entre o analito e os reagentes imobilizados no arranjo de sensores são registrados por dispositivos eletrônicos, como câmeras digitais, smartphones, webcams e scanners, permitindo a conversão das respostas visuais em informações analíticas quantitativas (89). Além disso, a integração entre sensores colorimétricos e técnicas de processamento digital de imagens favorece o desenvolvimento de

plataformas analíticas portáteis, aplicáveis em monitoramento ambiental, controle de qualidade e diagnósticos químicos (90).

Em aplicações de sensores colorimétricos associadas ao processamento de imagens digitais, o modelo RGB é amplamente empregado para a representação numérica de cores em dispositivos eletrônicos (90). Nesse sistema, as cores são definidas pela combinação aditiva das componentes vermelho, verde e azul, o que possibilita a conversão de respostas colorimétricas em dados quantitativos passíveis de tratamento matemático e estatístico (91).

Esse modelo pode ser descrito geometricamente como um sistema de coordenadas cartesianas tridimensional, no qual cada eixo corresponde a uma das componentes primárias Red, Green e Blue, formando um espaço de cores frequentemente representado na forma de um cubo, demonstrado na Figura 24. As combinações lineares dessas componentes definem tanto as cores secundárias quanto as intermediárias. A origem do sistema corresponde à ausência de intensidade luminosa (preto), enquanto o vértice oposto representa a máxima intensidade simultânea das três componentes (branco), sendo a região intermediária associada à escala de tons de cinza. Por convenção, as intensidades podem ser normalizadas no intervalo de 0 a 1, sendo cada cor representada como um vetor definido a partir da origem nesse espaço tridimensional (51).

Figura 24 - Cubo 3D de cores RGB, e representação da escala de cinza (EC), localizada entre as colorações pretas (0, 0, 0) e a coloração branca (1, 1, 1)



Fonte: Cardoso, 2014.

Embora o modelo RGB seja amplamente utilizado devido à simplicidade operacional e à compatibilidade com dispositivos eletrônicos convencionais, sua aplicação em análises colorimétricas ainda apresenta limitações relacionadas à baixa resolução espectral e à ampla sobreposição entre os canais de detecção se comparados aos sensores multicanais.

4.1.4 LIMITAÇÕES DO ESPAÇO RGB E A EVOLUÇÃO PARA OS SENSORES MULTICANAIS

Nos últimos anos, o uso do espaço de cores RGB por meio de câmeras de smartphones ou scanners consolidou-se como uma alternativa atraente, acessível e rápida para a leitura de matrizes de sensores colorimétricos, conhecidas como *optonoses*. No entanto, sob a perspectiva da química analítica instrumental, os sistemas baseados em RGB apresentam limitações dependendo da complexidade da análise. O gargalo técnico está associado à própria arquitetura dos sensores CCD ou CMOS desses dispositivos comerciais,

nos quais os canais vermelho, verde e azul não isolam comprimentos de onda exatos. Na realidade, os filtros físicos dessas câmeras possuem janelas de leitura largas e parcialmente sobrepostas ao longo de toda a região do visível (400 nm a 700 nm).

Essa característica de fabricação dos fotodetectores comerciais introduz uma alta correlação entre os canais, reduzindo a seletividade espectral do sistema de leitura. Quando a análise é feita em superfícies sólidas ou porosas — onde o sinal óptico principal depende da reflectância difusa da luz —, esse "efeito média" gerado pelas bandas largas acaba atenuando a informação química. Na realidade, o perfil de reflectância de um indicador químico é uma curva espectral contínua, com bandas específicas de absorção eletrônica que sofrem deslocamentos sutis ao interagir com os analitos (43). No sistema RGB, contudo, qualquer variação da cor localizada é somada e diluída em uma faixa de leitura muito extensa, o que mascara essas nuances eletrônicas e deforma o perfil real da amostra (90).

Para superar essa limitação instrumental sem renunciar à portabilidade e do baixo custo, a transição para plataformas automatizadas neste trabalho nomeada como Smart Pad, equipadas com sensores microeletrônicos multicanais dedicados, representa um avanço fundamental. Em vez de limitar a leitura a apenas três coordenadas de cor altamente correlacionadas, essa configuração divide a região do visível em um número maior de bandas discretas e estreitas, como arranjos integrados de 8 canais independentes. Esse incremento na amostragem física do espectro funciona como uma ponte tecnológica entre a simplicidade do RGB e a exatidão do espectrofotômetro de bancada (92). Ao monitorar o visível por meio de janelas seletivas, o sensor de 8 canais atua como uma "âncora" espectral, permitindo reconstruir matematicamente a assinatura óptica do indicador com excelente precisão.

A viabilidade prática e a robustez dessa abordagem encontram respaldo em estudos recentes de avaliação de desempenho de espectrofotômetros portáteis baseados em sensores colorimétricos multicanais integrados a estruturas manufaturadas por impressão 3D (52). O isolamento óptico rigoroso promovido pela câmara de reação, aliado ao alinhamento geométrico preciso entre a fonte de radiação e o fotodetector, minimiza erros associados ao

posicionamento da amostra e às variações da iluminação ambiente. Historicamente, esses fatores comprometem a reprodutibilidade e a exatidão de análises quantitativas realizadas diretamente com smartphones.

Do ponto de vista analítico, o espectrofotômetro de bancada permanece como o padrão de referência absoluto, oferecendo boa exatidão por meio de uma varredura contínua que coleta dados a cada 1 nm ou 2 nm ao longo de toda a região espectral. Contudo, essa alta resolução instrumental está associada a um elevado custo de aquisição e à necessidade de uma infraestrutura laboratorial fixa, o que limita a portabilidade e impossibilita análises em tempo real no campo. É nesse cenário que os sensores multicanais se destacam: embora realizem uma amostragem discreta, eles coletam as variáveis ópticas de maior relevância química, reduzindo dados redundantes e ruídos nas extremidades do espectro. Essa otimização fornece as informações essenciais para o bom desempenho dos modelos quimiométricos de classificação e calibração multivariada, consolidando-se como uma alternativa viável, de baixo custo e portátil para determinações *in situ*.

4.1.5 APLICAÇÃO DE ASC NA DISCRIMINAÇÃO DE ALIMENTOS E BEBIDAS BASEADA NA ACIDEZ E BASICIDADE DAS AMOSTRAS

A análise e discriminação de alimentos e bebidas por colorimetria podem ser realizadas pela avaliação e comparação da faixa de pH que caracteriza essas matrizes. A acidez ou alcalinidade de um alimento não é uma propriedade estática; ela é governada por equilíbrios químicos dinâmicos decorrentes da presença de diferentes ácidos orgânicos (como ácido cítrico, málico, tartárico e acético), sistemas tamponantes proteicos e produtos de fermentação. Essa diversidade composicional faz com que os valores de pH em produtos alimentícios comerciais oscilem significativamente, abrangendo desde meios fortemente ácidos, como refrigerantes e vinagres, até sistemas neutros ou levemente alcalinos em determinados produtos processados (93,94).

Essa variação de pH atua como força motriz para a resposta em matrizes de sensores colorimétricos. O uso de indicadores ácido-base em ASC é

amplamente consolidado na literatura para aplicações de “*electronic tongue*” e sistemas ópticos de reconhecimento químico, permitindo a conversão de variações de acidez em sinais ópticos multivariados (13,83). Quando a matriz do alimento entra em contato com o arranjo sensor, variações na atividade de íons H_3O^+ deslocam equilíbrios de protonação e desprotonação dos cromóforos. Esse processo altera a distribuição eletrônica dos indicadores, resultando em mudanças espectrais na região do visível.

Todavia, a literatura também evidencia o desafio da sobreposição analítica, no qual matrizes distintas podem apresentar valores de pH global semelhantes, dificultando a discriminação univariada (35,36,95,96). Nesses casos, a seletividade do sistema não depende apenas do pH, mas de interações secundárias entre os indicadores e componentes da matriz, como polifenóis, taninos e compostos orgânicos voláteis (97). Estudos com ASC demonstram que a resposta é fortemente influenciada por efeitos de reatividade cruzada (cross-reactivity) (98), o que é justamente explorado como vantagem em estratégias de reconhecimento de padrões químicos complexos (83,99). Portanto, a discriminação de alimentos e bebidas baseia-se em assinaturas multivariadas obtidas por respostas espectrais combinadas, exigindo sistemas multicanais e tratamento quimiométrico adequado.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE REAGENTES COLORIMÉTRICOS

Todas as soluções foram preparadas utilizando padrões com grau de pureza analítica. Para o preparo das soluções aquosas, foi utilizada água deionizada de alta pureza obtida do sistema de purificação GEHAKA (São Paulo, Brasil) de resistividade 18,8 M Ω cm. Cada solução foi preparada pesando 10 mg em 10,00 mL do solvente, obtendo-se uma concentração de 1 mg mL⁻¹ para cada corante. Na Tabela 6 são listados os corantes usados neste estudo com sua respectiva procedência.

Tabela 7- Reagentes colorimétricos utilizados no ASC à base de papel

Reagente Colorimétrico	Sigla	Fórmula Química	Massa pesada	Solvente (10,00 mL)	Origem
Azul de timol	A1	$C_{27}H_{30}O_5S$	0,0169g	Etanol	Neon
Verde Bromocresol	A2	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$	0,0460g+0,0581g $AgNO_3$	Etanol	Synth
Purpura Bromocresol	A3	$C_{21}H_{16}Br_2O_5S$	0,0147g	Etanol	Neon
Vermelho Metila	A4	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	0,0122g	NaOH 0,01M	Merck
Vermelho Fenol	A5	$C_{19}H_{14}O_5S$	0,0155g	Etanol	Vetec
Azul de Epsilon	A6	$C_{16}H_9N_3O_9S_2Na_2$	0,0124g	Água	Merck
Violeta Cristal	A7	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	0,0056g	HCl(1M)	Merck
Alizarina	A8	$C_{14}H_8O_4$	0,0154g	Etanol/água (60%)	Neon
Timolftaleína	A9	$C_{28}H_{30}O_4$	0,0152g	Etanol	Synth
Alaranjado de Metila	A10	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	0,0122g	Água	Synth
Vermelho Metila	A11	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	0,0154g	Etanol/Água (60%)	Synth

**Todas as soluções foram armazenadas em frascos de vidro de 10 mL, devidamente identificados com nome e concentração, e mantidas sob refrigeração até o momento de uso*.*

Todas as soluções de ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, amônia, difenilamina e trietilamina foram preparadas por pesagem em balança analítica Shimadzu (modelo AUY220, precisão de $\pm 0,1$ mg). A água foi utilizada como solvente para a maioria das soluções, com exceção da difenilamina, para a qual foi empregado etanol como solvente.

4.2.2 DESIGN E CONSTRUÇÃO DOS ARRANJOS

O substrato utilizado em ambas as metodologias foi papel de filtro (Whatman, Millipore, EUA). Para a metodologia baseada no sinal analítico do sensor AS7341, o design foi desenvolvido no software CanvasWorkspace, na dimensão de 10 X 10 mm, e posteriormente recortado em uma impressora de corte (ScanNCut DX 320, Brother), equipada com um scanner integrado e funções de corte automatizado. Antes do uso, os dispositivos de impregnação foram agitados em uma solução de etanol/água (1:1) por 30 minutos e, em seguida, secos à temperatura ambiente por 12 horas para garantir a completa evaporação dos solventes.

Já na metodologia baseada no modelo de cores RGB, utilizou-se o software Inkscape (versão 4.0) para o desenvolvimento dos dispositivos, com zonas reacionais circulares de 10 mm de diâmetro, delineadas com linhas de 1 mm de espessura. Nesse caso, foi necessária a impressão dos dispositivos em impressora de cera (ColorQube 8580, Xerox, Nova York, EUA). Após a impressão, os dispositivos foram submetidos a aquecimento a 200 °C por 3 minutos em uma chapa de aquecimento (GT-CAD5L), promovendo a permeação da cera no substrato e a consequente formação de barreiras hidrofóbicas nas zonas reacionais.

4.2.3 PROTOCOLO PARA ANÁLISES DAS AMOSTRAS

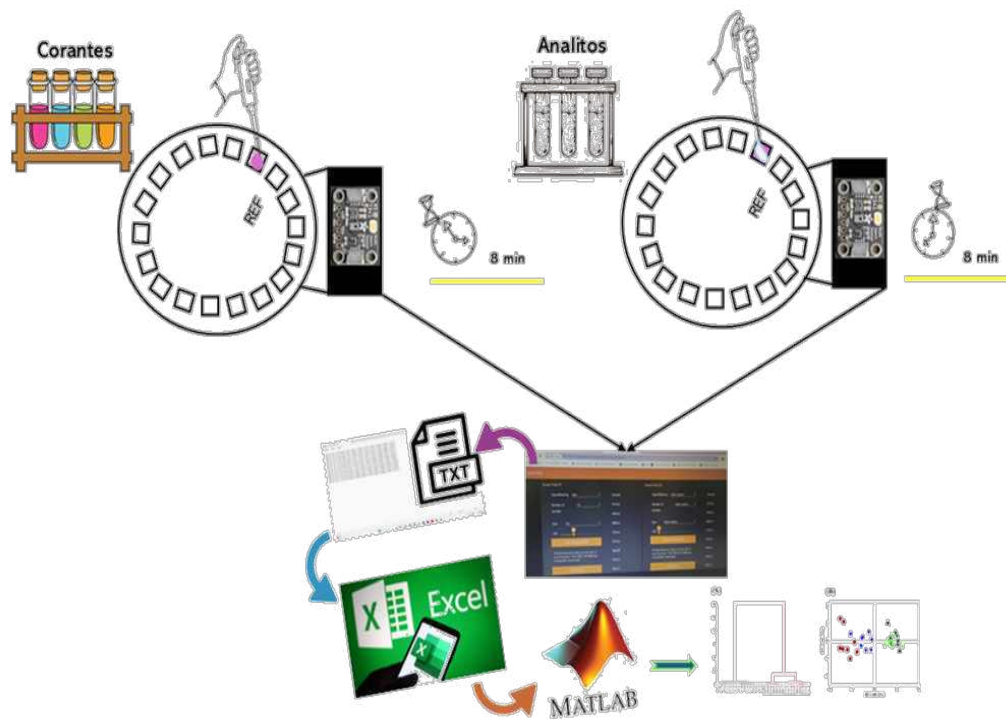
Os dispositivos recortados (spots) foram acomodados em uma mesa giratória automatizada baseada em Internet das Coisas (IoT), denominada Smart-PAD, desenvolvida pelo laboratório parceiro SMART/UFU por manufatura

aditiva. O equipamento integra um sensor espectral AS7341, responsável pela aquisição dos sinais ópticos, um motor de passo para posicionamento automatizado das amostras, um microcontrolador ESP32 e um microcomputador Raspberry Pi para controle e processamento das informações. A comunicação entre os componentes é realizada por meio do protocolo MQTT, enquanto a plataforma Node-RED é empregada para o gerenciamento do sistema, aquisição dos dados e monitoramento em tempo real.

O Smart-PAD foi projetado com arquitetura modular, visando otimizar sua operação e simplificar procedimentos de montagem, manutenção e substituição de componentes. Sua estrutura foi produzida por impressão 3D utilizando filamento de poli (ácido láctico) (PLA) em uma impressora GTMax3D Core A2v2 (Brasil). O conjunto é constituído por três módulos independentes conectados por ímãs de neodímio, proporcionando alinhamento preciso, montagem rápida e elevada estabilidade mecânica durante as análises.

Em todos os experimentos, um papel em branco foi mantido como referência. Sobre cada zona reacional foram depositados 11 μ L dos corantes descritos na Tabela 1. Após secagem, registrou-se o sinal analítico inicial, denominado “*senal antes*”. Em seguida, foram adicionados 11 μ L dos analitos (ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, amônia, difenilamina e trietilamina), sendo então registrada uma nova leitura, denominada “*senal depois*”. As etapas empregadas na obtenção dos sinais analíticos estão representadas esquematicamente na Figura 25.

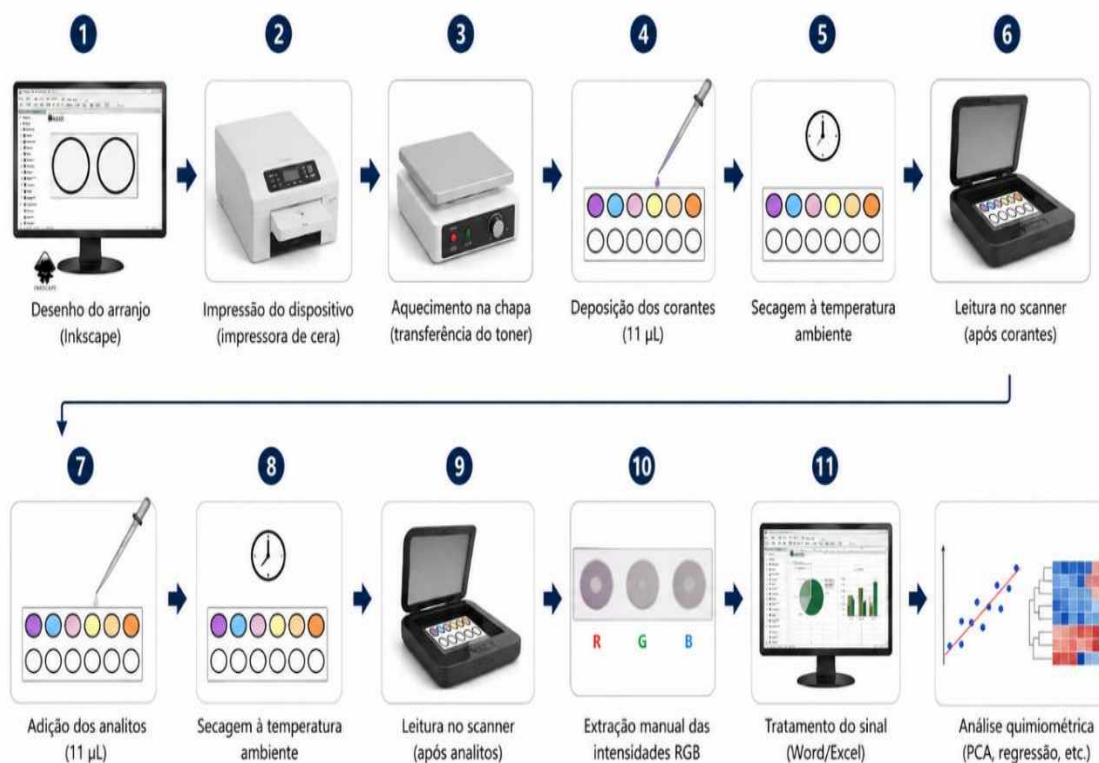
Figura 25 - Visão geral do procedimento experimental adotado para obtenção dos sinais analíticos utilizando a Smart Pad automatizada integrada ao sensor multicanal AS7341.



Fonte: Elaborado pela autora

Para a metodologia baseada no modelo de cores RGB, os dispositivos confeccionados conforme descrito na Seção 4.2.2 foram utilizados para as análises colorimétricas. Inicialmente, foram depositados 11 μL dos corantes descritos na Tabela 1 no centro de cada zona reacional circular, mantendo-se os dispositivos em secagem à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 11 μL dos respectivos analitos (ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, amônia, difenilamina e trietilamina), seguidos de nova etapa de secagem e aquisição das imagens para obtenção dos sinais analíticos. Nessa abordagem, a principal diferença experimental consistiu no método de aquisição e processamento do sinal, realizado por análise digital no espaço de cores RGB. Todas as análises foram realizadas em triplicata verdadeira. O fluxo experimental empregado para aquisição, processamento e análise dos sinais colorimétricos está apresentado na Figura 26

Figura 26- Procedimento experimental para aquisição de sinais no espaço de cores RGB



Fonte: Elaborado pela autora

4.2.4 PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS

A aquisição das imagens digitais foi realizada por meio de scanner de bancada (HP Deskjet G4050), com resolução de 300 dpi. As informações de cor correspondentes às imagens obtidas antes e após a exposição aos analitos foram extraídas utilizando o software ImageJ® (software livre para processamento de imagens), mediante seleção da região de interesse (ROI), seguida da aplicação da sequência de comandos Image > Color > Split Channels > Measure. Esse procedimento permitiu a obtenção individual dos sinais de intensidade das componentes R (red), G (green) e B (blue), que compõem a coloração detectada. Os dados RGB foram posteriormente exportados e processados matematicamente no software Microsoft Excel®.

Em razão do caráter multicanal do sensor Adafruit AS7341, as respostas analíticas foram obtidas em função da intensidade luminosa registrada em diferentes faixas de comprimentos de onda (415, 445, 480, 515, 555, 590, 630 e 680 nm). A aquisição desses sinais foi realizada por meio de interface baseada no protocolo MQTT (Message Queuing Telemetry Transport), utilizando comunicação via endereço IP. As configurações operacionais do sistema foram previamente otimizadas pelo grupo parceiro, sendo mantidas constantes ao longo de todas as análises (ganho de 32 e intensidade do LED ajustada para 90). Os sinais, inicialmente registrados em lux, foram convertidos matematicamente em absorbância. Os dados gerados em formato .txt foram posteriormente exportados para o Microsoft Excel®, onde foram submetidos aos tratamentos matemáticos necessários, sendo então direcionados para as análises quimiométricas.

4.2.5 AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA RESPOSTA DOS CORANTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH

Para avaliar o comportamento espectral e a resposta colorimétrica dependente de pH dos corantes, foram realizados experimentos de espectrofotometria UV-Vis na região do visível (400–700 nm). Essa etapa permitiu a investigação das variações de absorção associadas às formas ácido e base dos indicadores, fornecendo informações fundamentais sobre sua resposta óptica frente a perturbações de pH e subsidiando a interpretação dos sinais obtidos na plataforma colorimétrica.

Foram preparadas soluções contendo 20 µL de cada corante em balões volumétricos de 5,00 mL, completando-se o volume com mistura etanol/água (60:40, v/v) para obtenção da Cor I. Para a Cor II, o mesmo procedimento foi adotado, seguido da adição de 20 µL de ácido acético (HAc) para os corantes verde de bromocresol (A2), púrpura de bromocresol (A3), vermelho de metila (A4), e de 20 µL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para azul timol (A1), vermelho fenol (A5), azul épsilon (A6) e vermelho metila em etanol. Os espectros foram adquiridos em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1201), utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

4.2.6 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

As análises quimiométricas foram realizadas por meio da análise hierárquica de agrupamento, utilizando a distância euclidiana como métrica de similaridade entre as amostras; da análise de componentes principais, conduzida a partir dos dados médios experimentais por meio do algoritmo de decomposição em valores singulares (SVD), com intervalo de confiança de 95%; e da análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), empregada para avaliação da capacidade de classificação do sistema e identificação das variáveis mais relevantes para a discriminação entre os analitos. A importância relativa das variáveis foi avaliada a partir dos valores de VIP (Variable Importance in Projection). Essas abordagens foram aplicadas com o objetivo de investigar a capacidade discriminatória do nariz optoeletrônico frente a diferentes analitos de natureza ácido-base e água. Os dados foram processados no software Matlab, com auxílio do pacote PLS Toolbox, e na plataforma online MetaboAnalyst

4.2.7 PREPARO DAS AMOSTRAS DE ALIMENTOS

Para o preparo dos chás de manjerição roxo e de alecrim, foram aquecidos 150 mL de água destilada em béqueres utilizando uma chapa aquecedora. Ao atingir a temperatura de ebulição (100 °C), os béqueres foram retirados do aquecimento; em um deles foram adicionados 5 ramos com folhas de manjerição roxo e, no outro, 5 ramos de alecrim. Os recipientes foram tampados com vidro de relógio e mantidos em infusão por 10 minutos. Na sequência, as soluções foram filtradas com papel de filtro qualitativo.

Os chás verdes e de camomila foram preparados a partir de sachês comerciais, utilizando um sachê para cada tipo de chá. Cada sachê foi imerso em um béquer contendo 200 mL de água aquecida a 95 °C, permanecendo em infusão por 10 minutos. Todas as amostras de chá foram resfriadas e analisadas em temperatura ambiente. As demais amostras; suco de lichia, albúmen (clara de ovo branco), molho para preparo de arroz japonês (su), vinagre de maçã,

refrigerante de limão, água com gás e cachaça foram analisadas diretamente, sem a necessidade de etapas prévias de preparo.

O procedimento analítico consistiu na deposição de 11 μ L de cada um dos corantes verde de bromocresol, púrpura de bromocresol, vermelho de metila, azul de timol, vermelho de fenol, azul de épsilon e vermelho de metila em etanol nos respectivos spots do arranjo sensor em papel. Após um período de secagem e estabilização de 10 min, foi realizada a leitura inicial dos spots, utilizada como referência. Em seguida, 11 μ L de cada amostra de alimento foram adicionados diretamente sobre os respectivos spots contendo os corantes. Após novo período de secagem de 10 min, as medições de refletância foram realizadas utilizando a plataforma Smart Pad, empregando um spot de papel em branco como referência para calibração. Todos os experimentos foram realizados em quadruplicata ($n = 4$).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO DA RESPOSTA DO ARRANJO SENSOR COLORIMÉTRICO

A determinação do tempo adequado de leitura do arranjo sensor colorimétrico constitui uma etapa fundamental para garantir a obtenção de respostas ópticas estáveis e reproduzíveis. Todas as medidas apresentadas nesta etapa foram realizadas utilizando a plataforma Smart Pad equipada com o sensor óptico multicanal AS7341, responsável pela aquisição dos sinais espectrais do arranjo sensor. Dessa forma, não foi empregada aquisição baseada em imagens digitais RGB. Após a deposição dos indicadores ácido-base e da amostra sobre o substrato de papel, a evaporação do solvente ocorre gradualmente, podendo alterar temporariamente as propriedades ópticas da superfície e, conseqüentemente, influenciar os valores de refletância registrados pelo sensor (100,86). Assim, a realização das leituras antes da estabilização desses processos pode comprometer a precisão e a reprodutibilidade dos

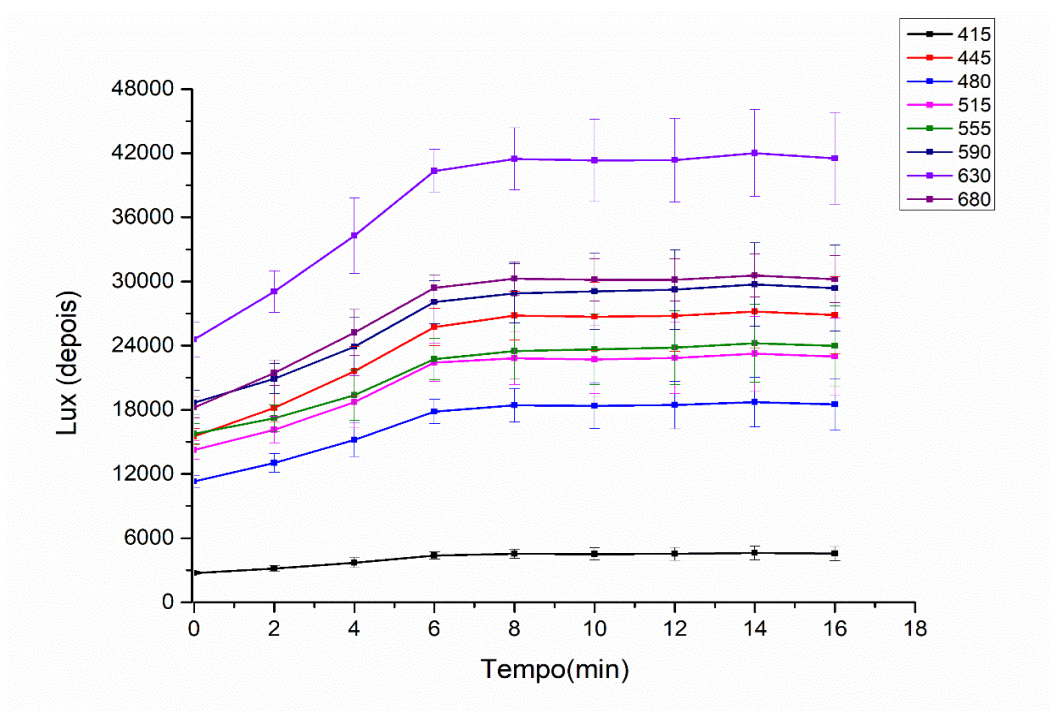
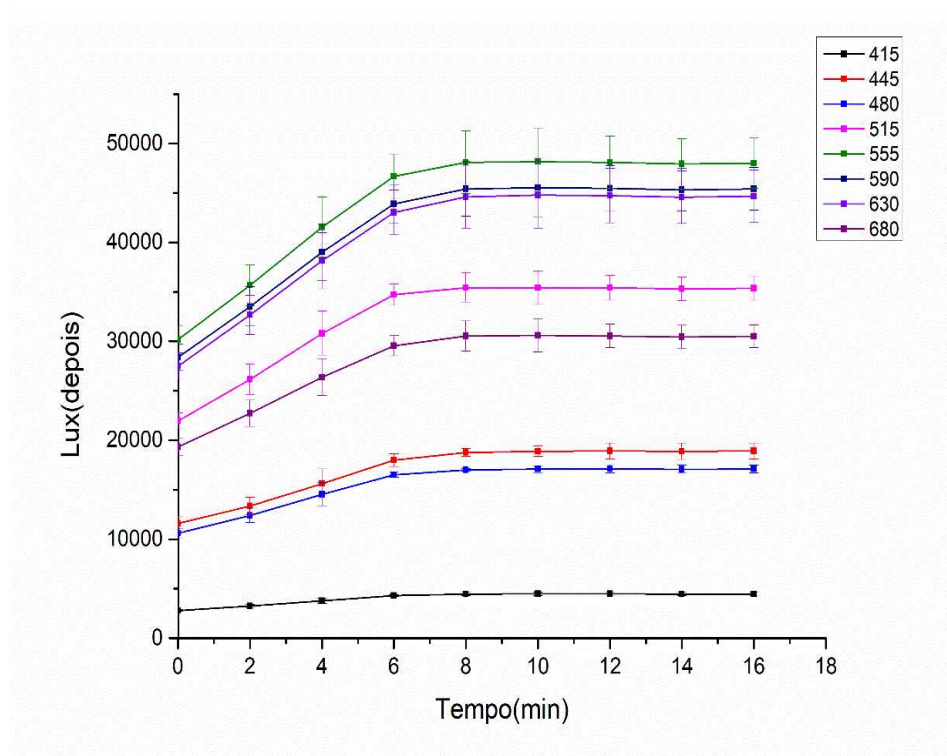
resultados. Nesse contexto, esta etapa teve como objetivo determinar o tempo mínimo necessário para a estabilização da resposta colorimétrica do ASC, estabelecendo a condição operacional mais adequada para a aquisição dos sinais espectrais utilizando o sensor multicanal AS7341.

Inicialmente, diferentes configurações do arranjo sensor foram avaliadas, sendo selecionada aquela composta pelos indicadores azul de timol (A1), verde de bromocresol (A2), vermelho de metila (A4), púrpura de bromocresol (A3), vermelho de fenol (A5) e azul de épsilon (A6), por apresentar melhor desempenho na discriminação de analitos ácido-base. A partir dessa configuração, foi investigada a influência do tempo de secagem sobre a estabilidade da resposta óptica do sistema.

Para essa avaliação, foram selecionados somente dois corantes para este estudo a púrpura de bromocresol e o azul de timol, considerados representativos do comportamento do arranjo sensor. Em cada spot do papel foram depositados 11 μ L da solução do respectivo corante e, imediatamente após a aplicação, foi realizada a primeira aquisição espectral, correspondente ao tempo zero. As leituras subsequentes foram efetuadas diretamente na plataforma Smart Pad, mantendo o substrato na mesma posição durante todo o experimento, em intervalos de 2 min, até completar 16 min de monitoramento. Todas as respostas foram obtidas pelo sensor óptico multicanal AS7341, sendo os experimentos realizados em triplicata.

Posteriormente, o procedimento foi repetido utilizando 11 μ L de solução de ácido cítrico, adicionados sobre os respectivos spots contendo os corantes. Esse ensaio teve como objetivo determinar o tempo necessário para que a resposta colorimétrica se estabilizasse após a interação entre o analito e os indicadores ácido-base, bem como avaliar a influência da umidade residual do substrato sobre os sinais espectrais registrados pelo sensor AS7341.

Figura 27 - Avaliação da influência do tempo de evaporação do solvente na resposta colorimétrica dos corantes púrpura de bromocresol e azul de timol na presença de ácido cítrico.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 27 apresenta a influência do tempo de evaporação do solvente na resposta colorimétrica dos indicadores púrpura de bromocresol e azul de timol na presença de ácido cítrico. Observa-se que a resposta do sistema apresentou maior variação nos primeiros minutos após a deposição da amostra, comportamento atribuído à evaporação do solvente e à estabilização da interação entre o analito e os indicadores ácido-base. Com o aumento do tempo de secagem, verificou-se uma redução progressiva da variabilidade das medições e a estabilização da resposta espectral registrada pelo sensor multicanal.

Após aproximadamente 10 min, as respostas dos indicadores apresentaram valores praticamente constantes, acompanhados de menor desvio entre as replicatas, evidenciando que as alterações decorrentes da evaporação do solvente deixavam de exercer influência significativa sobre as medidas de refletância. Tempos superiores não promoveram alterações relevantes na intensidade do sinal, indicando que períodos adicionais de espera não proporcionariam ganhos analíticos.

Dessa forma, o tempo de 10 min foi estabelecido como condição padrão para todas as leituras realizadas neste trabalho utilizando a plataforma Smart Pad com o sensor óptico multicanal AS7341, por proporcionar respostas estáveis, reproduzíveis e adequadas para a obtenção de dados confiáveis nas análises quimiométricas subsequentes.

4.3.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DAS ZONAS REACIONAIS (CIRCULAR E QUADRADA) NA RESPOSTA ANALÍTICA DO ARRANJO DE SENSORES COLORIMÉTRICOS

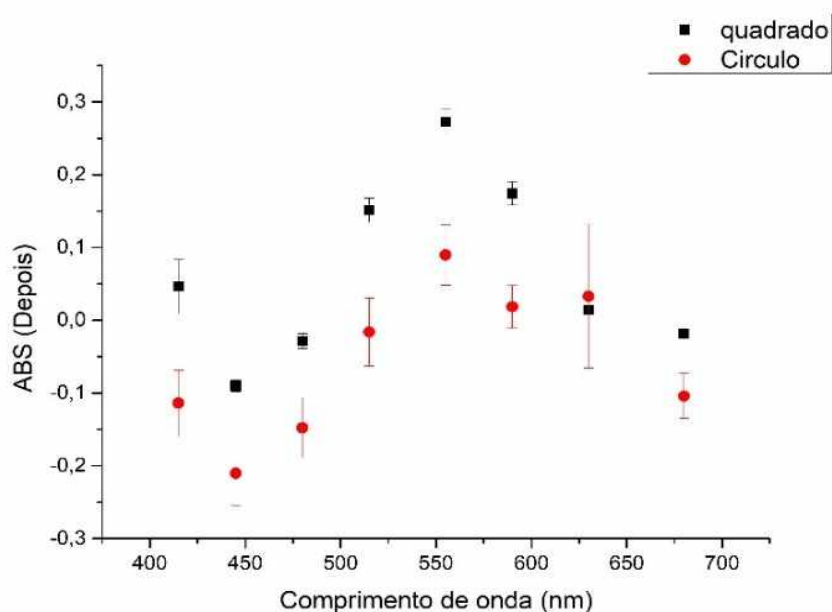
A geometria das zonas reacionais pode influenciar diretamente a resposta analítica de dispositivos colorimétricos em papel, uma vez que determina a distribuição da amostra, a área efetiva de reação e a uniformidade da interação entre o analito e os indicadores. Dessa forma, esta etapa teve como objetivo avaliar a influência dos formatos circular e quadrado na resposta do arranjo sensor colorimétrico, a fim de selecionar a configuração que proporcionasse maior intensidade de sinal e melhor repetibilidade. Todas as leituras foram

realizadas utilizando a plataforma Smart Pad equipada com o sensor óptico multicanal AS7341.

Foram comparadas duas geometrias de zonas reacionais: circular, obtida por impressão de barreiras hidrofóbicas de cera, e quadrada (10 × 10 mm), confeccionada por meio de impressora de corte. Em ambas as geometrias, foram depositados 11 µL da solução do indicador azul de timol. Após 10 min, tempo previamente estabelecido para estabilização da resposta do sistema, foi realizada a primeira aquisição espectral. Em seguida, foram adicionados 11 µL de solução de ácido cítrico sobre cada spot e, após novo período de 10 min, foi efetuada uma segunda leitura. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A Figura 28 apresenta a comparação da resposta analítica obtida para as geometrias circular e quadrada do arranjo sensor colorimétrico.

Figura 28 - Comparação da resposta analítica obtida para geometrias circular e quadrada no ASC



Fonte: Elaborado pela autora

Observa-se que a geometria quadrada apresentou maior resposta analítica em comparação à geometria circular, além de menor dispersão entre as replicatas, evidenciada pelos menores valores de desvio padrão. Esse

comportamento indica maior repetibilidade das medidas quando são empregadas zonas reacionais quadradas.

A melhor resposta obtida para a geometria quadrada pode estar relacionada à distribuição mais uniforme da amostra na região de análise e à ausência da barreira de cera ao redor da área sensora, reduzindo possíveis interferências na aquisição dos sinais ópticos pelo sensor multicanal AS7341. Em contrapartida, a geometria circular delimitada por cera apresentou maior variabilidade entre as medições, indicando menor uniformidade na resposta do sistema.

Com base nesses resultados, a geometria quadrada de 10 × 10 mm foi selecionada para todas as etapas experimentais subsequentes, por proporcionar maior intensidade de resposta e melhor repetibilidade das medidas.

4.3.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA REPRESENTAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO NA DISCRIMINAÇÃO DOS ANALITOS UTILIZANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NÃO SUPERVISIONADAS

A forma de representação do sinal analítico pode influenciar diretamente o desempenho das análises quimiométricas, uma vez que diferentes estratégias de processamento destacam informações distintas contidas nos dados experimentais. Assim, esta etapa teve como objetivo avaliar qual representação do sinal obtido pelo arranjo sensor colorimétrico proporcionava maior capacidade de discriminação entre soluções ácidas, básicas e água, empregando duas ferramentas quimiométricas não supervisionadas: a Análise Hierárquica de Agrupamentos e a Análise de Componentes Principais.

Todas as respostas foram adquiridas utilizando a plataforma Smart Pad equipada com o sensor óptico multicanal AS7341. Foram utilizados seis indicadores colorimétricos (A1, A2, A3, A4, A5 e A6), sendo depositados 11 µL de cada solução indicadora sobre os respectivos spots do substrato de papel. Após o tempo de estabilização previamente estabelecido (10 min), foi realizada a aquisição da resposta inicial do arranjo sensor. Em seguida, foram adicionados 11 µL das soluções dos analitos ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, ácido

cítrico, amônia, difenilamina e trietilamina. Após um novo período de 10 min, foram obtidas as respostas do sistema após a interação entre os analitos e os indicadores. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para avaliar a influência da representação do sinal analítico na discriminação das amostras, foram comparadas quatro estratégias de processamento dos dados obtidos pelo sensor AS7341. Para cada indicador do arranjo colorimétrico, foram registrados os valores de intensidade luminosa (refletância) nos oito canais espectrais do sensor, resultando em oito variáveis espectrais para cada indicador.

A primeira estratégia consistiu na utilização do sinal bruto, correspondente aos valores de intensidade luminosa (lux) registrados pelo sensor após a interação entre o analito e os indicadores colorimétricos.

A segunda estratégia correspondeu à diferença do sinal bruto (ΔLux), determinada pela variação da intensidade luminosa entre a resposta inicial do indicador e a resposta após a exposição ao analito, conforme apresentado na Equação (3):

$$\text{Equação 8 : } \Delta I = I_B - I_A$$

Em que I_A corresponde à intensidade luminosa registrada pelo sensor antes da exposição à amostra, enquanto I_B representa a intensidade luminosa obtida após a interação entre o analito e o indicador colorimétrico.

Na terceira estratégia, os valores de intensidade luminosa registrados após a interação entre o analito e os indicadores colorimétricos foram convertidos em valores de absorbância (ABS), utilizando a Equação (4).

$$\text{Equação 9: } \text{ABS} = -\log(I_B/I_{\text{branco}})$$

Por fim, foi avaliada a variação da absorbância (ΔABS), calculada a partir da relação entre os sinais obtidos antes (ABS_A) e após a exposição ao analito (ABS_B), conforme apresentado na Equação (5).

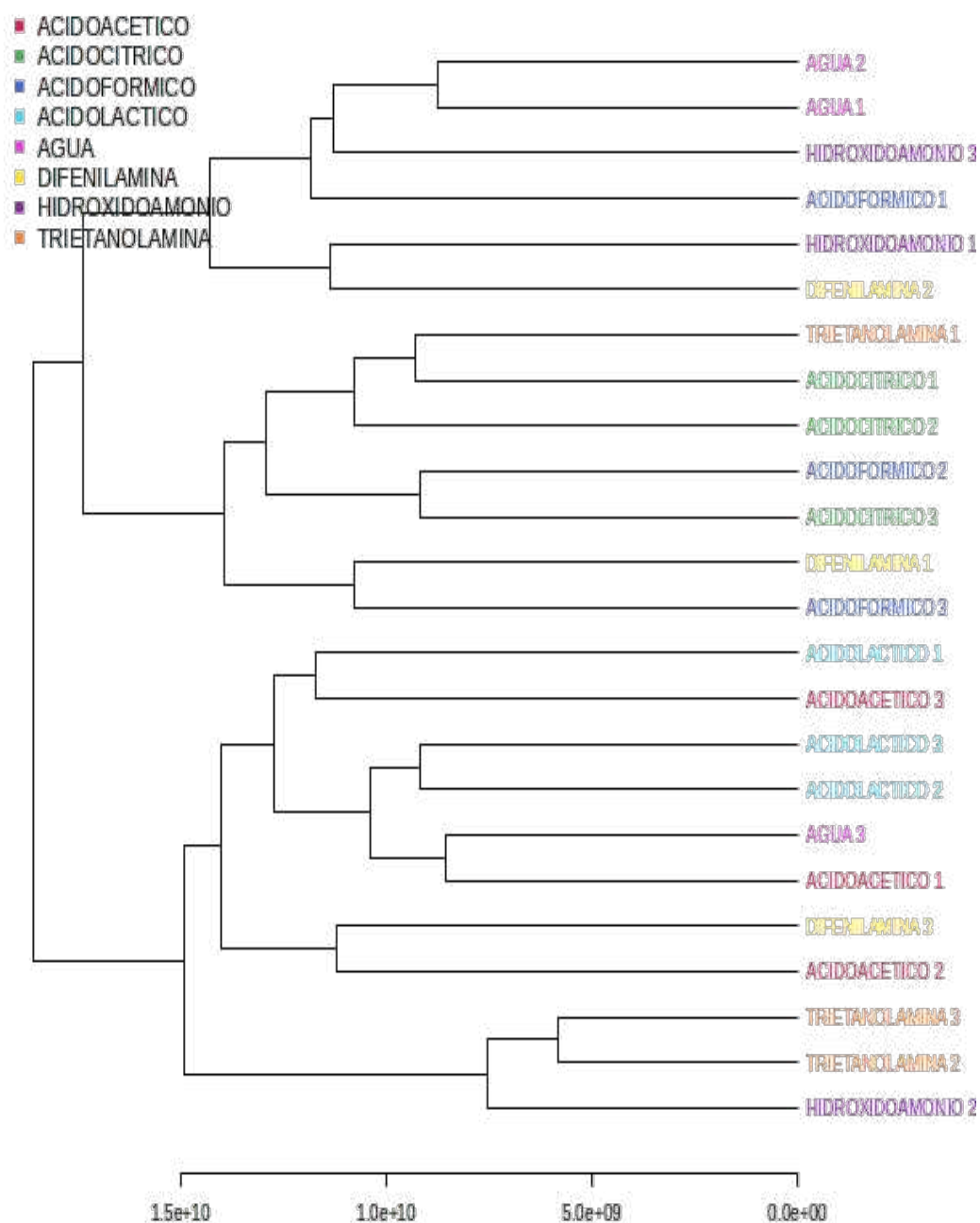
$$\text{Equação 10: } \Delta\text{ABS} = \text{ABS}_B - \text{ABS}_A$$

Em que $AB S_A$ corresponde ao valor de absorbância obtido antes da exposição ao analito e $AB S_B$ representa o valor de absorbância após a interação entre o analito e o indicador.

As matrizes de dados construídas para cada estratégia de processamento foram organizadas considerando as amostras nas linhas e as respostas dos indicadores colorimétricos nos oito canais espectrais do sensor AS7341 nas colunas. Essas matrizes foram posteriormente submetidas às análises por HCA e PCA, permitindo comparar a influência do tratamento matemático do sinal sobre a capacidade de discriminação do arranjo sensor.

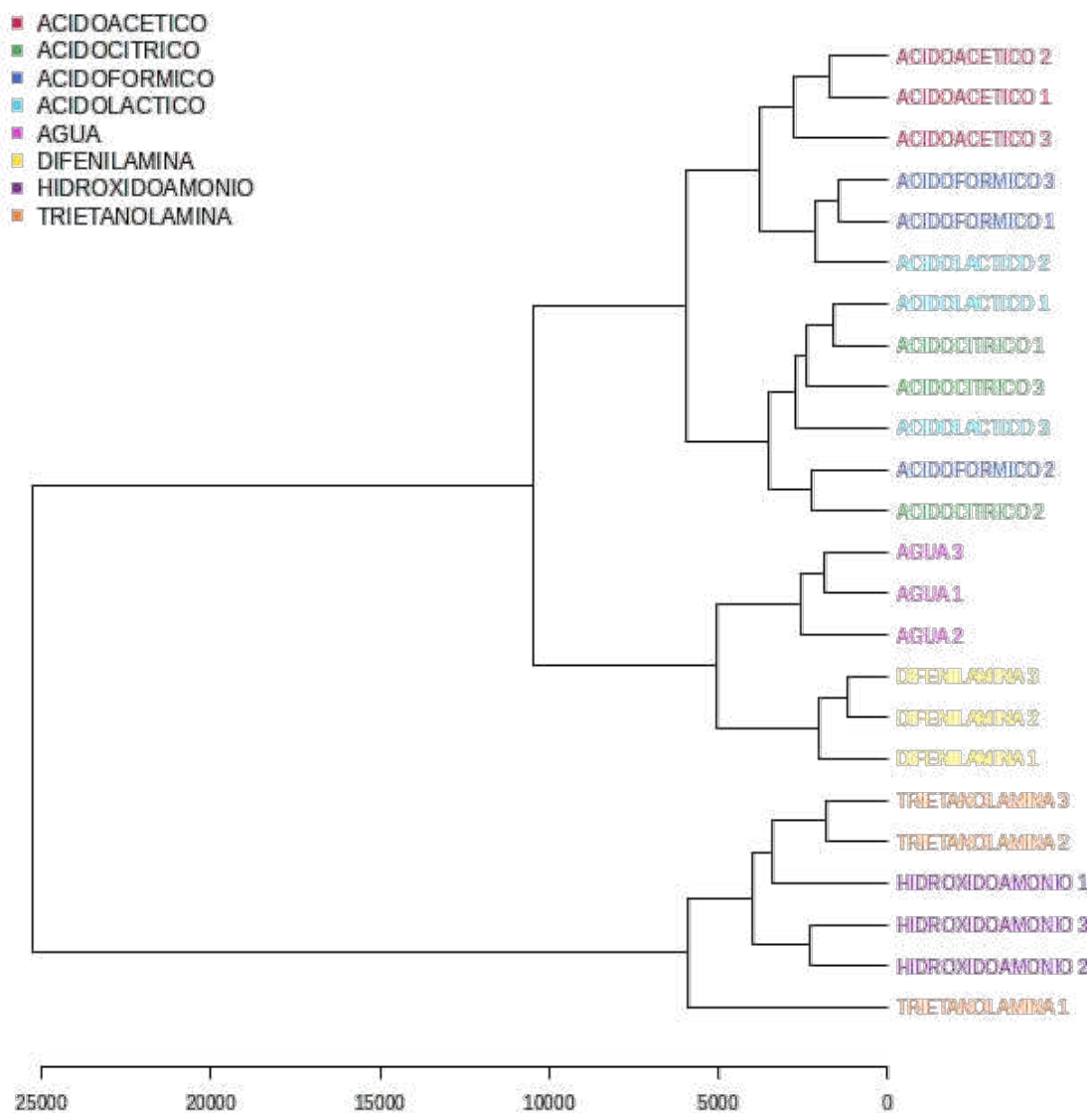
As Figuras 29–32 apresentam os dendrogramas obtidos pela Análise Hierárquica de Cluster, utilizando as diferentes estratégias de representação do sinal analítico: sinal bruto após a exposição aos analitos, diferença do sinal bruto (ΔLux), sinal convertido em absorbância (ABS) após a reação e variação da absorbância (ΔABS). Os dados foram previamente centrados na média e os agrupamentos foram construídos utilizando a distância euclidiana como medida de similaridade.

Figura 29 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados brutos usando o sinal do depois da exposição aos analitos como resposta final do sistema sensor.



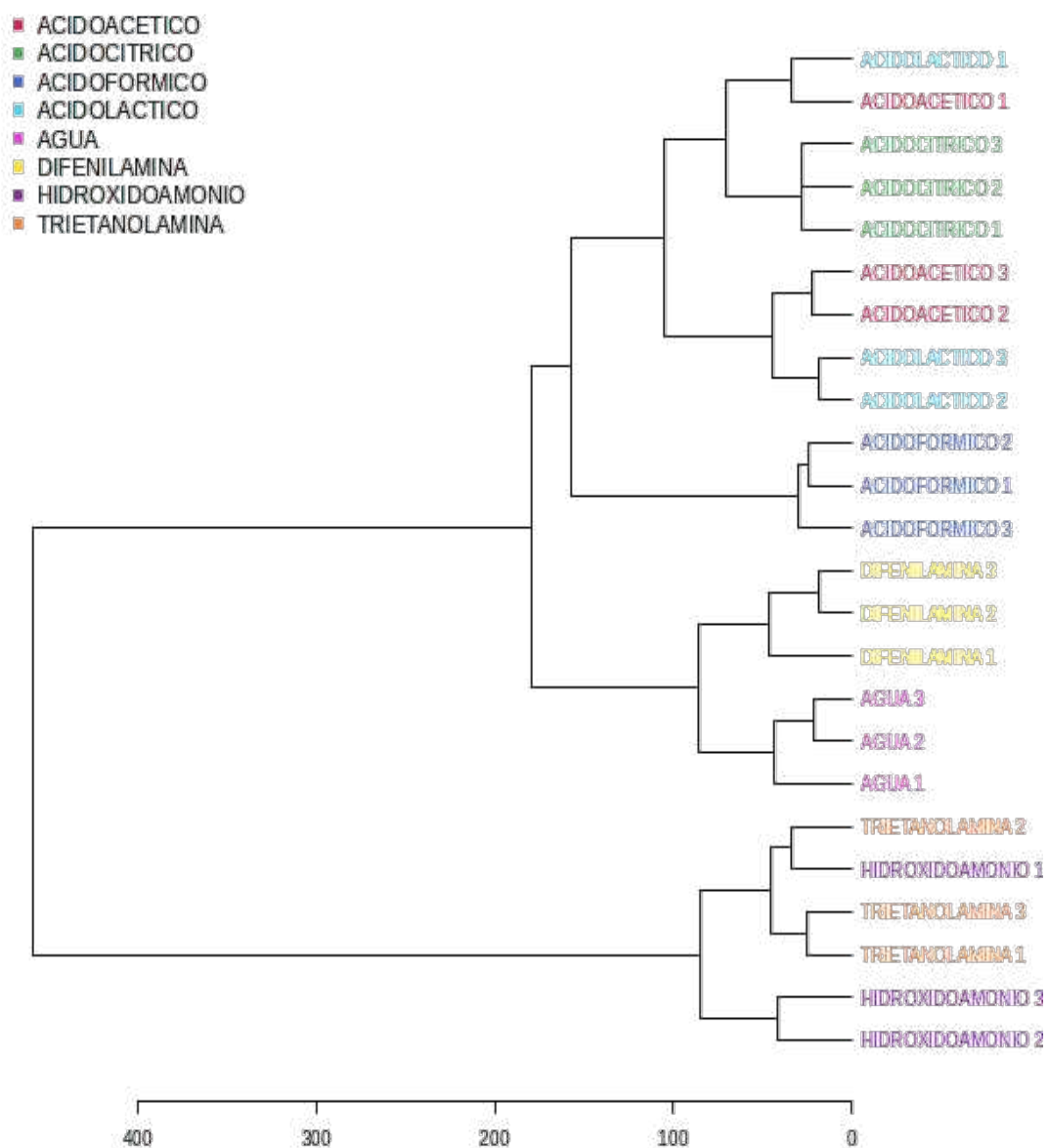
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 30 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados brutos usando o delta como resposta final do sistema sensor



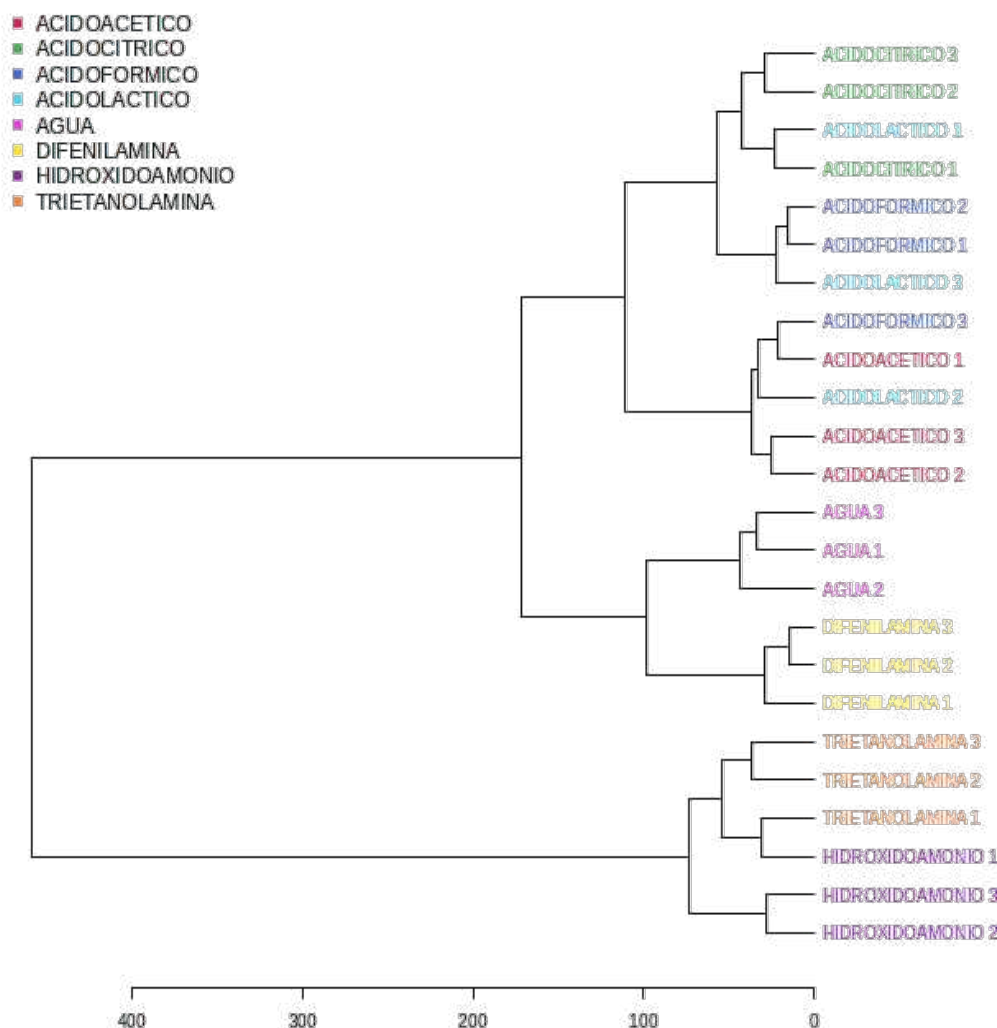
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 31 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados convertidos em ABS usando o sinal do depois da exposição aos analitos como resposta final do sistema sensor.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 32 - Dendrograma das amostras ácido-base e água obtido a partir dos dados convertidos em ABS usando o delta como resposta final do sistema sensor



Fonte: Elaborado pela autora

Os dendrogramas apresentados nas Figuras 29 a 32 evidenciam que a forma de representação do sinal analítico exerceu influência significativa sobre o desempenho da análise hierárquica de agrupamentos.

Quando utilizados os dados brutos obtidos após a exposição aos analitos (Figura 29), observou-se elevada dispersão das amostras, com sobreposição entre diferentes classes químicas e distribuição das réplicas em ramificações distintas do dendrograma. Esse comportamento indica baixa similaridade intraclasses e limitada capacidade discriminatória do sistema quando empregada apenas a resposta absoluta registrada pelo sensor.

A utilização da diferença do sinal bruto (ΔLux) (Figura 30) promoveu uma melhora parcial na organização dos agrupamentos, uma vez que essa estratégia considera apenas a variação da intensidade luminosa provocada pela interação entre o analito e o indicador. Entretanto, ainda foram observadas aproximações entre amostras pertencentes a diferentes classes químicas, evidenciando que essa representação permanece suscetível às variações da intensidade luminosa.

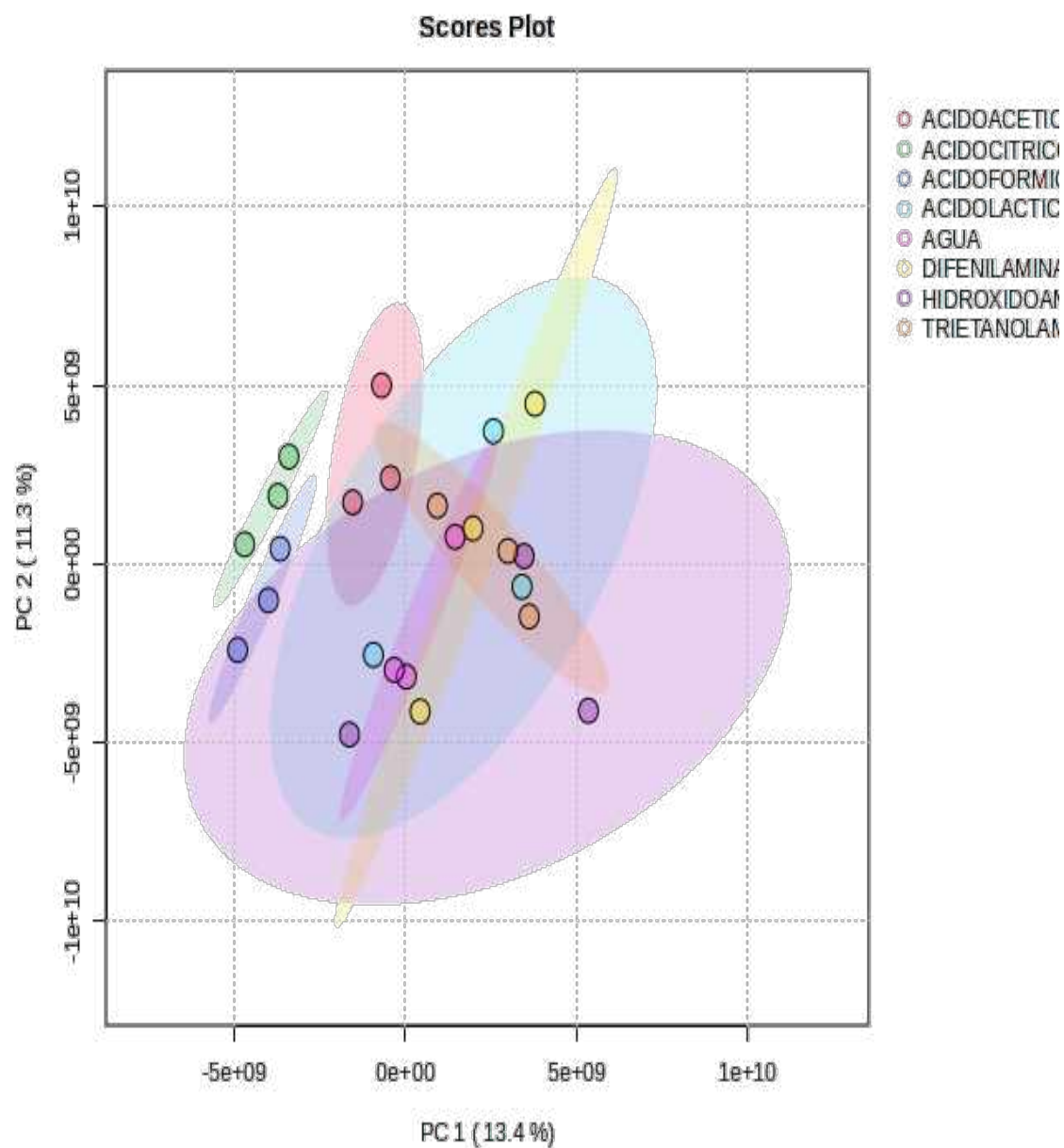
Em contrapartida, a utilização dos dados convertidos em absorbância (Figura 31) proporcionou agrupamentos mais consistentes, refletindo a redução da influência das variações instrumentais sobre o sinal óptico. Esse comportamento tornou-se ainda mais evidente quando foi empregada a resposta diferencial em absorbância (ΔABS) (Figura 32). Nessa condição, observou-se elevada similaridade entre as triplicatas verdadeiras e clara separação entre soluções ácidas, básicas e água, formando agrupamentos coerentes com as características químicas das amostras.

Esses resultados demonstram que a transformação dos dados para absorbância, principalmente utilizando a resposta diferencial (ΔABS), aumenta a seletividade analítica do arranjo sensor, favorecendo a extração das informações relacionadas exclusivamente à interação analito-indicador e reduzindo a influência das variações de fundo do sistema.

A PCA foi empregada como ferramenta complementar à HCA para avaliar a distribuição das amostras em um espaço multivariado reduzido. As matrizes utilizadas na PCA foram exatamente as mesmas empregadas na HCA, sendo construídas a partir das quatro estratégias de representação do sinal analítico descritas pelas Equações (3) a (5): sinal bruto após a exposição ao analito, diferença do sinal bruto (ΔLux), sinal convertido em absorbância (ABS) e resposta diferencial em absorbância (ΔABS).

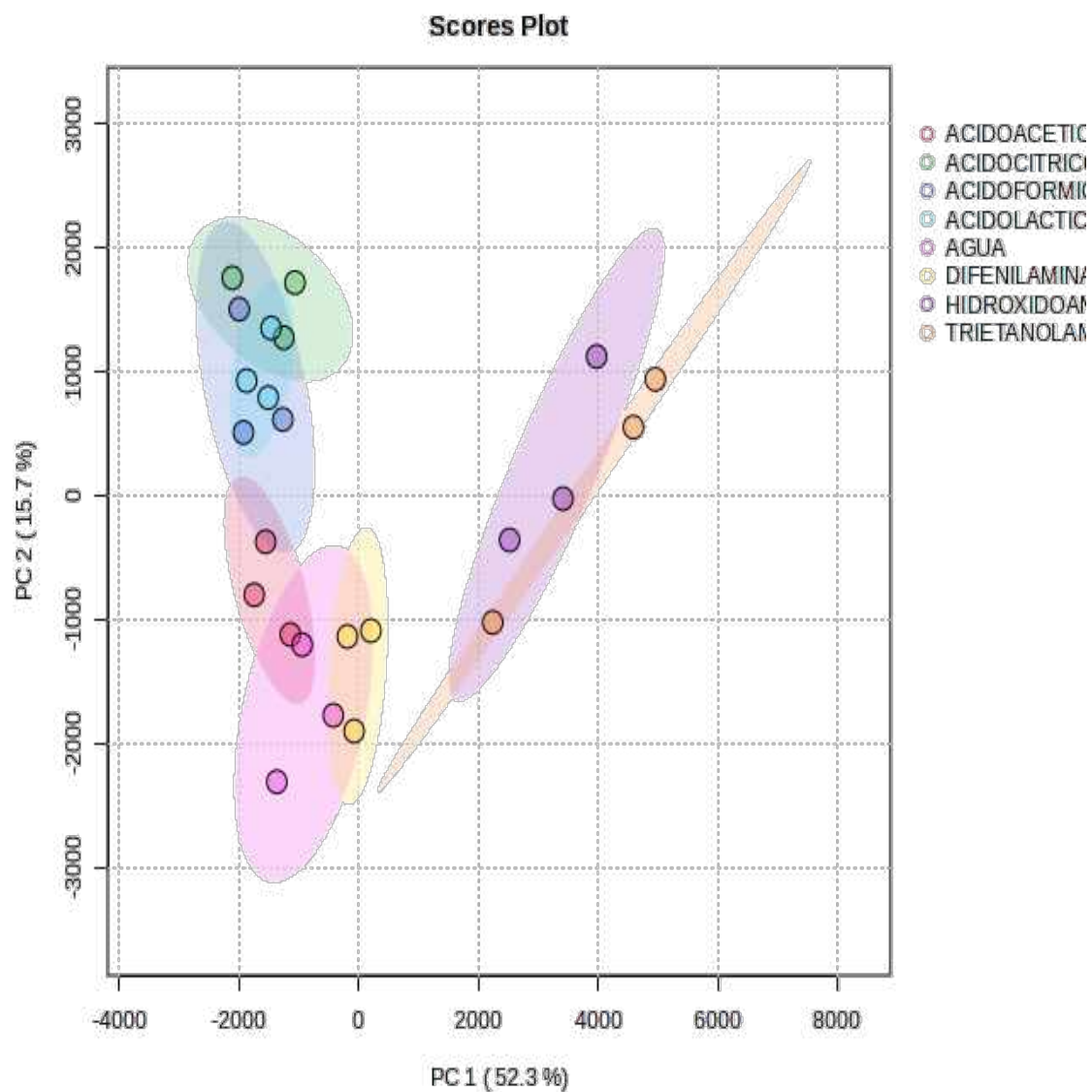
Os gráficos de scores obtidos para cada estratégia são apresentados nas Figuras 33 a 36. As duas primeiras componentes principais explicaram 24,7%, 68,0%, 69,7% e 73,2% da variância total dos dados para as quatro estratégias de processamento avaliadas, respectivamente.

Figura 33 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir dos dados brutos (lux), utilizando o sinal após a exposição aos analitos como resposta analítica.



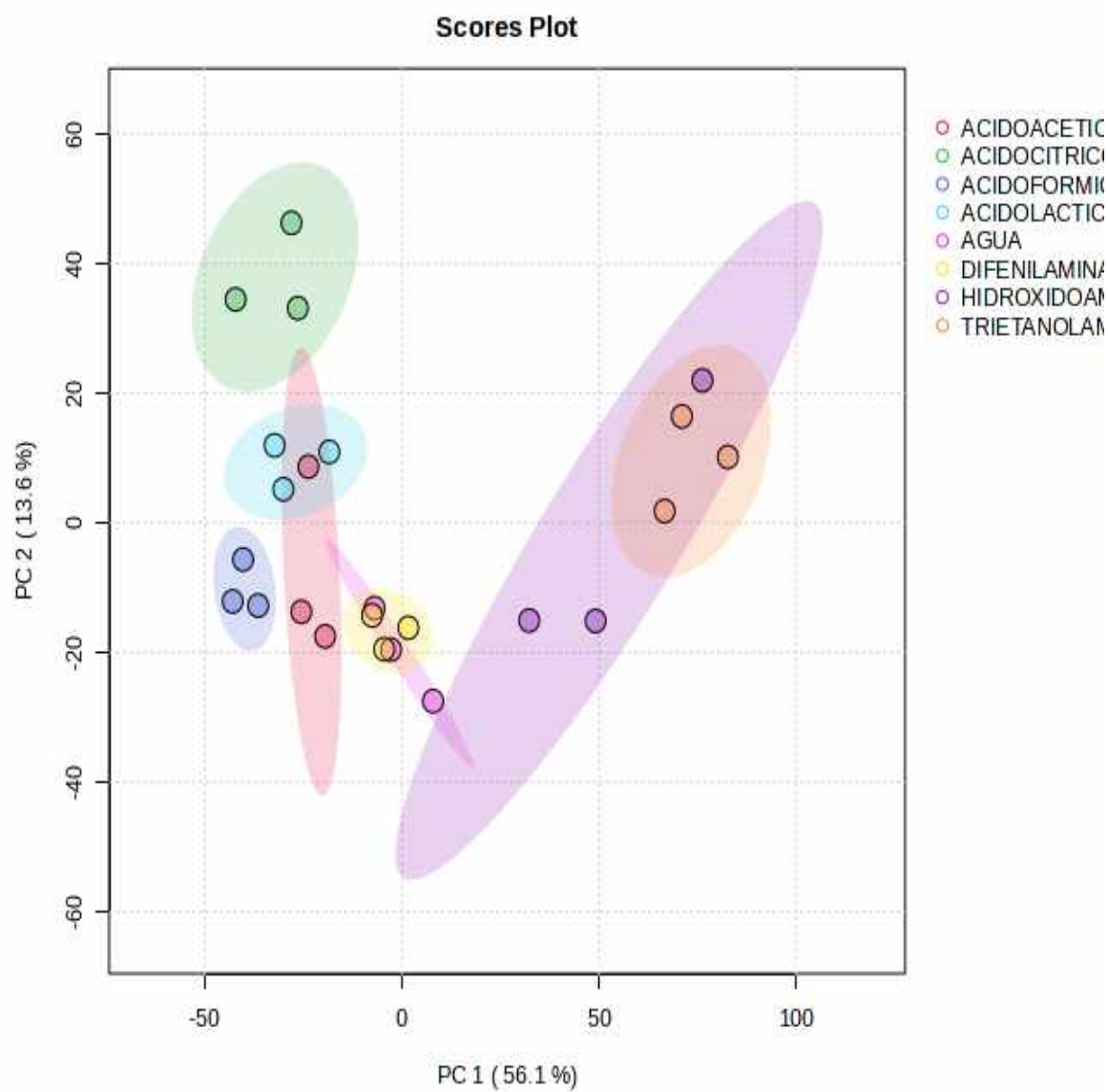
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 34 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir da diferença do sinal bruto (ΔLux) como resposta analítica.



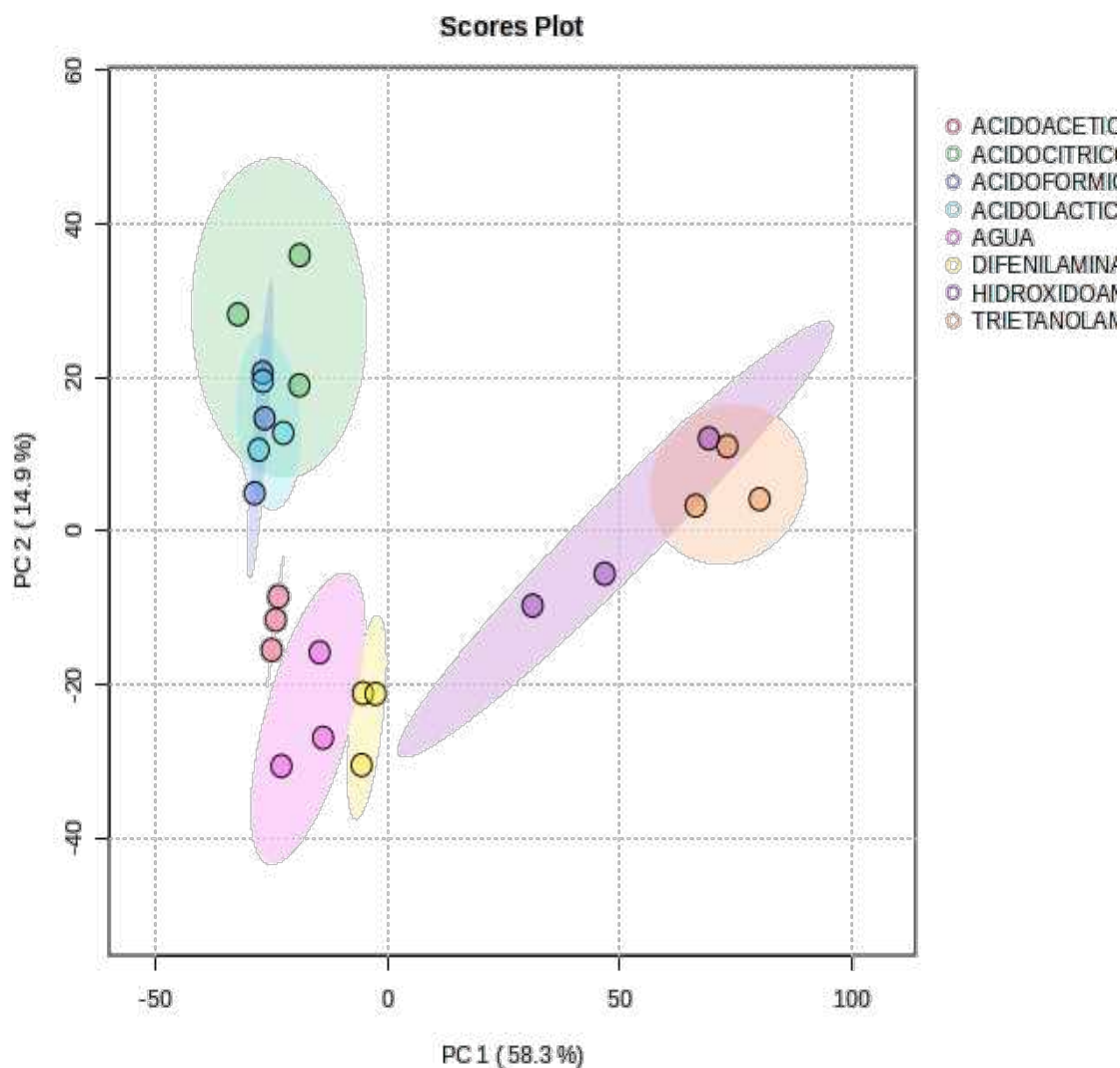
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 35 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir dos dados convertidos em absorbância (ABS), utilizando o sinal após a exposição aos analitos como resposta analítica.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 36 - Gráfico de scores da PCA obtido a partir da resposta diferencial em absorbância (ΔABS) como resposta analítica.



Fonte: Elaborado pela autora

Os gráficos de scores apresentados nas Figuras 33 a 36 confirmam os resultados observados na HCA, evidenciando que a estratégia de processamento do sinal influencia diretamente a capacidade de discriminação do arranjo sensor colorimétrico.

Na Figura 33, correspondente aos dados brutos obtidos após a exposição aos analitos, observa-se elevada dispersão das amostras e considerável sobreposição entre diferentes classes químicas, indicando baixa eficiência na separação dos grupos.

Quando empregada a diferença do sinal bruto (ΔLux) (Figura 34), verificou-se uma melhora na organização das amostras, embora ainda permanecessem regiões de sobreposição entre algumas classes, evidenciando que essa estratégia não elimina completamente a influência das variações de intensidade luminosa.

A utilização dos dados convertidos em absorbância (Figura 35) promoveu uma distribuição mais organizada das amostras, com agrupamentos mais definidos e menor dispersão das réplicas experimentais.

O melhor desempenho foi observado para a resposta diferencial em absorbância (ΔABS) (Figura 36), na qual ocorreu maior proximidade entre as triplicatas de uma mesma amostra e clara separação entre soluções ácidas, básicas e água. Essa estratégia proporcionou a maior variância explicada pelas componentes principais (73,2%), evidenciando que a combinação da conversão em absorbância com a resposta diferencial favorece a remoção das variações de fundo e maximiza as informações relacionadas à interação química entre analito e indicador.

De forma consistente entre HCA e PCA, os resultados demonstram que a utilização do ΔABS representa a estratégia de processamento mais adequada para o arranjo sensor colorimétrico desenvolvido neste trabalho, proporcionando maior seletividade, melhor organização dos agrupamentos e maior capacidade de reconhecimento de padrões químicos.

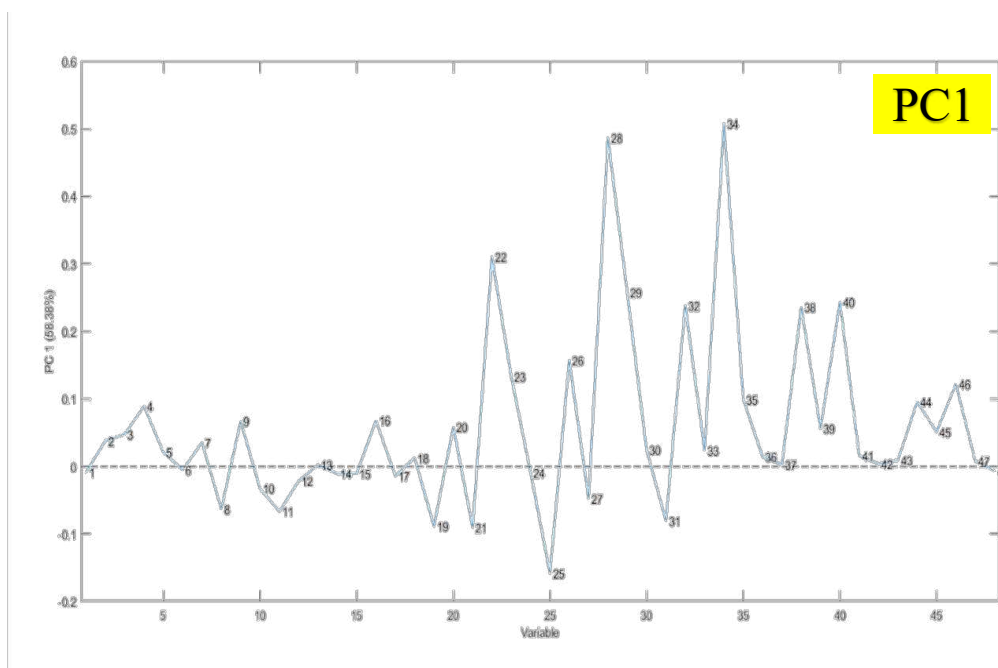
4.3.4 .AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DOS INDICADORES COLORIMÉTRICOS E DOS CANAIS ESPECTRAIS NA DISCRIMINAÇÃO DE SOLUÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E ÁGUA

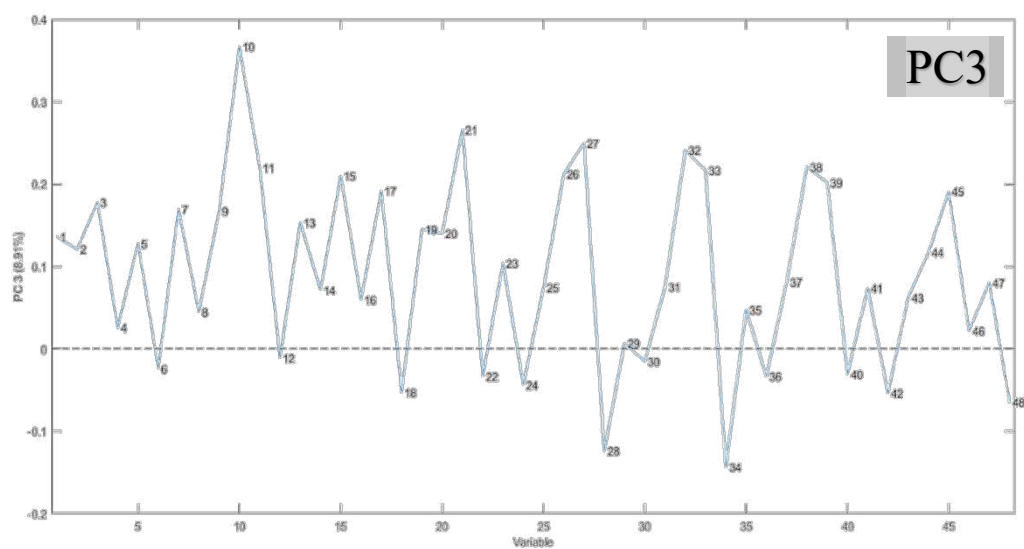
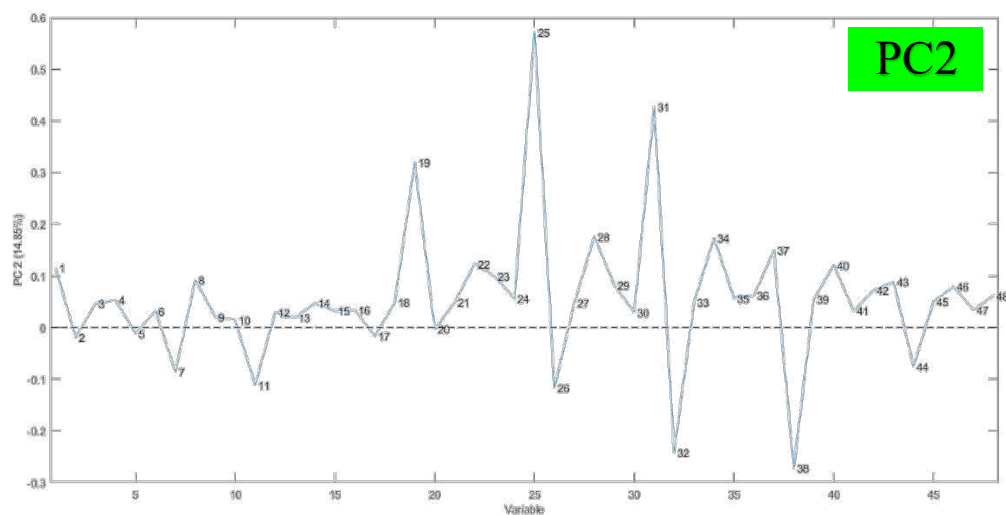
Além da avaliação da capacidade global de discriminação do arranjo sensor colorimétrico, torna-se importante identificar quais indicadores colorimétricos e quais canais espectrais do sensor óptico multicanal AS7341 contribuem de forma mais significativa para a diferenciação entre as soluções analisadas. Essa informação permite compreender quais variáveis apresentam maior relevância analítica, além de fornecer subsídios para a otimização do

arranjo sensor e para a redução da dimensionalidade dos dados em aplicações futuras.

Para essa avaliação, foi empregada a PCA, utilizando a matriz de dados construída a partir da estratégia de processamento que apresentou o melhor desempenho nas etapas anteriores (Δ ABS). A interpretação foi realizada por meio dos gráficos de pesos (*loadings*) das três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3), que, em conjunto, explicaram a maior parte da variância dos dados experimentais Figura 37. Os valores de *loadings* indicam a contribuição de cada variável para a formação das componentes principais, sendo que variáveis com maiores valores absolutos, positivos ou negativos, exercem maior influência na separação das amostras no espaço multivariado.

Figura 37 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 24 amostras de soluções em diferentes pH.





PC1	PC2	PC3
22-A3-515	19-A1-515	10-A3-445
23-A5-515	25-A1-555	21-A4-515
26-A2-555	31-A1-590	27-A4-555
28-A3-555	32-A2-590	32-A2-590
29-A1-555	38-A2-630	33-A4-590
32-A2-590		38-A2-630
34-A3-590		39-A4-630
38-A2-630		
40-A3-630		

Fonte: Elaborado pela autora

A análise dos *loadings* mostrou que a PC1, responsável pela maior parcela da variância dos dados, foram predominantemente influenciadas pelas respostas do Púrpura de Bromocresol, principalmente nos comprimentos de onda de 515, 555 e 590 nm. Também foram observadas contribuições do Azul de Timol em 555 nm, além de contribuições menos expressivas do Verde de Bromocresol em 555, 590 e 630 nm. Como a PC1 representa a direção de máxima variabilidade dos dados, esses resultados indicam que as alterações espectrais apresentadas pelo B8 constituíram a principal fonte de informação utilizada para discriminar as soluções avaliadas.

Na PC2, observou-se predominância das variáveis associadas ao Azul de Timol, destacando-se os comprimentos de onda de 515, 555 e 590 nm. Além disso, verificou-se contribuição do Verde de Bromocresol em 630 nm. Embora essa componente explique uma parcela menor da variância total, sua contribuição foi importante para complementar a separação obtida pela PC1, refinando a distinção entre grupos de amostras que apresentavam respostas semelhantes.

Em relação à PC3, as maiores contribuições foram distribuídas entre os indicadores Púrpura de Bromocresol, Vermelho de Metila e Verde de Bromocresol, principalmente nos comprimentos de onda de 445, 515, 555, 590 e 630 nm. Entretanto, por representar apenas uma pequena fração da variância total dos dados, essa componente forneceu apenas informações complementares àquelas contidas nas duas primeiras componentes principais.

De maneira geral, os resultados evidenciam que os indicadores Púrpura de Bromocresol e Azul de Timol concentraram a maior parte da informação responsável pela discriminação das amostras, enquanto os comprimentos de onda de 515, 555 e 590 nm foram os mais relevantes para a construção do modelo quimiométrico. O comprimento de onda de 630 nm apresentou contribuição secundária, principalmente associada ao Verde de Bromocresol (B6), enquanto o canal de 445 nm contribuiu apenas para a variabilidade descrita pela terceira componente principal.

Esse comportamento está relacionado às propriedades espectroscópicas dos indicadores ácido-base, cujas formas protonada e desprotonada apresentam diferentes perfis de absorção na região do visível. As alterações de pH

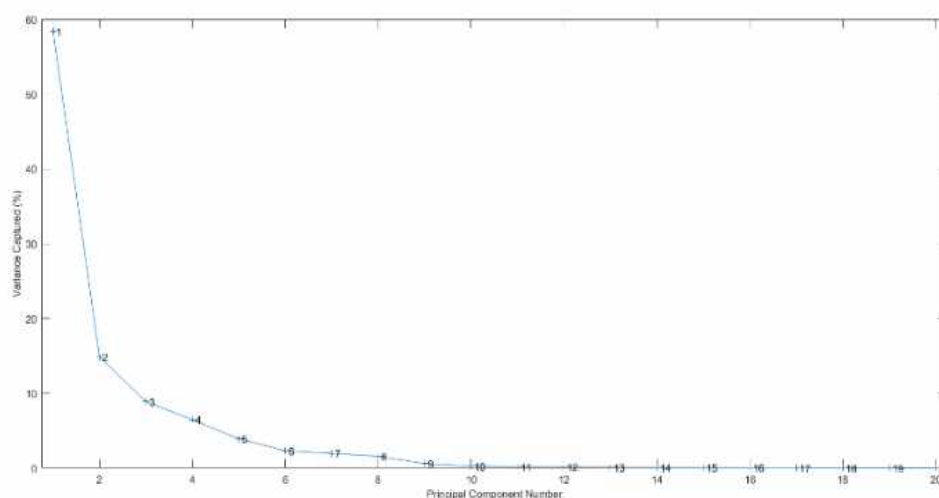
promovidas pelos analitos modificam a resposta óptica dos indicadores em comprimentos de onda específicos, permitindo que o sensor multicanal AS7341 identifique as regiões espectrais mais relevantes para a discriminação das amostras. Os resultados demonstram que apenas parte dos canais espectrais concentrou a maior informação analítica, evidenciando a vantagem da aquisição multiespectral em relação aos sistemas convencionais baseados em RGB, por possibilitar a identificação objetiva dos comprimentos de onda mais importantes para o reconhecimento de padrões químicos.

A Figura 38 apresenta o gráfico de sedimentação (*scree plot*), no qual é mostrada a variância explicada em função do número de componentes principais obtidos pela Análise de Componentes Principais. Observa-se que a primeira componente principal (PC1) explica aproximadamente 58,3% da variância total dos dados, enquanto a segunda componente (PC2) contribui com cerca de 14,9%. Em conjunto, PC1 e PC2 acumulam aproximadamente 73,2% da variância total, indicando que a maior parte da informação contida nos dados experimentais é preservada nessas duas componentes.

A partir da terceira componente principal (PC3), verifica-se uma redução acentuada da variância explicada e uma tendência de estabilização da curva, característica do critério conhecido como *scree test*. Esse comportamento indica que as componentes subsequentes contribuem com uma quantidade reduzida de informação adicional, estando associadas, predominantemente, a variações residuais e ao ruído experimental. Dessa forma, a utilização apenas das duas primeiras componentes principais é suficiente para representar o conjunto de dados, sem perda significativa da informação analítica.

Esses resultados justificam a utilização dos gráficos de *scores* construídos a partir de $PC1 \times PC2$, apresentados anteriormente, uma vez que essa projeção bidimensional preserva a maior parte da variabilidade dos dados e permite visualizar, de forma eficiente, a separação entre as soluções ácidas, básicas e a água, confirmando a capacidade discriminatória do arranjo sensor colorimétrico.

Figura 38 - Gráfico de sedimentos (scree plot) da variância explicada acumulada em função do número de componentes principais para o arranjo sensorial.



Fonte: Elaborado pela autora

4.3.5 AVALIAÇÃO DO ASC EM DISCRIMINAR OS ANALITOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO E DO ÁCIDO ACÉTICO.

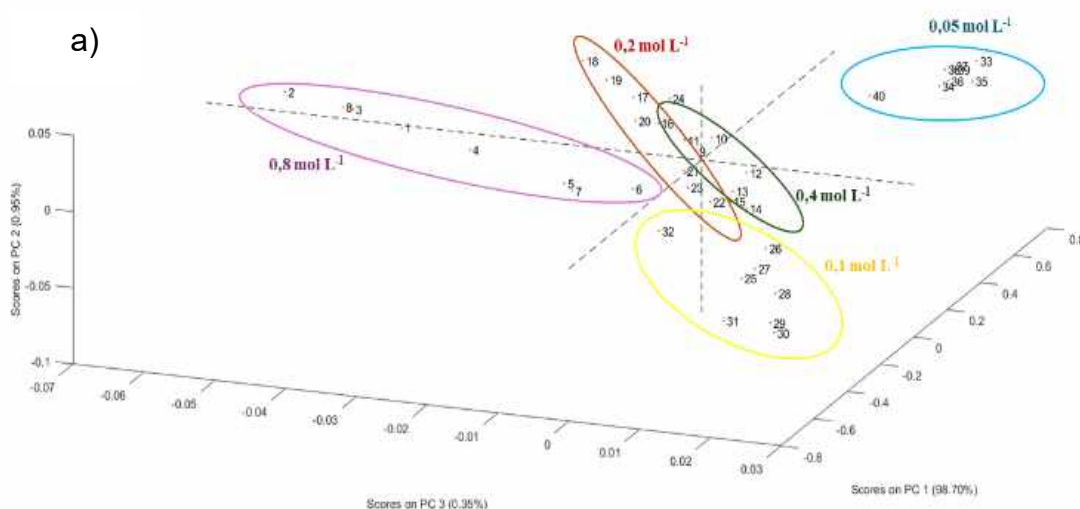
O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade do ASC em discriminar diferentes concentrações de soluções ácidas e básicas, verificando se as respostas colorimétricas obtidas pelo sistema apresentam comportamento sistemático em função da concentração dos analitos. Essa investigação permite avaliar a capacidade do arranjo sensor em gerar padrões de resposta diferenciados, bem como sua reprodutibilidade experimental e seu potencial para o reconhecimento de gradientes de concentração por meio de ferramentas quimiométricas.

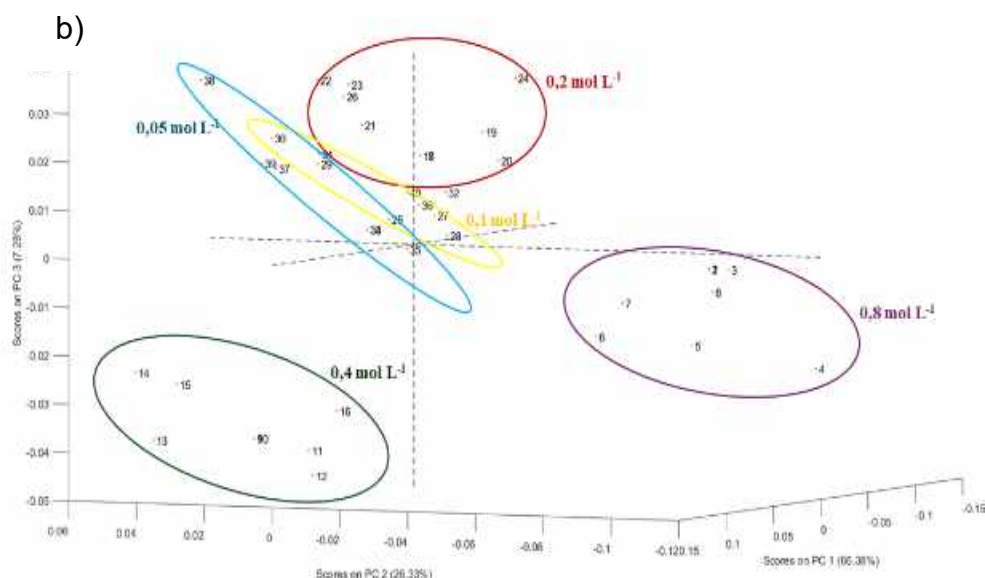
Para essa avaliação, foram depositados 11 µL das soluções dos indicadores colorimétricos A1, A2, A3, A4, A5 e A6 sobre os respectivos spots do substrato de papel previamente posicionados na plataforma Smart Pad acoplada ao sensor óptico multicanal AS7341. Após um período de estabilização de 10 min, foi realizada a aquisição da resposta inicial do arranjo sensor. Em seguida, foram adicionados 11 µL das soluções de ácido acético e hidróxido de amônio nas

concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 mol L⁻¹. Após um novo período de reação de 10 min, foram adquiridas as respostas finais do sistema. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata verdadeira, utilizando um substrato de papel sem indicadores como referência durante as aquisições espectrais.

A Figura 39 apresenta os gráficos de scores tridimensionais da Análise de Componentes Principais obtidos a partir das respostas do ASC frente às diferentes concentrações de ácido acético e hidróxido de amônio. Essa análise foi empregada para avaliar a distribuição das amostras no espaço multivariado e verificar a capacidade do sistema em discriminar os diferentes níveis de concentração a partir dos padrões de resposta gerados pela matriz de indicadores A1 a A6. Na Figura 39(a), são apresentados os resultados referentes ao ácido acético, enquanto a Figura 39(b) corresponde às respostas obtidas para o hidróxido de amônio. As elipses representam os agrupamentos formados pelas amostras pertencentes a cada nível de concentração, permitindo avaliar visualmente a formação de padrões associados às diferentes condições experimentais.

Figura 39 - Gráficos de scores tridimensionais da PCA obtidos para o ASC exposto a diferentes concentrações (0,05 a 0,8 mol L⁻¹) de: (a) ácido acético e (b) hidróxido de amônio. Elipses representam os agrupamentos por nível de concentração.





Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 39 são apresentados os gráficos de scores da PCA obtidos para as respostas do ASC frente às diferentes concentrações de ácido acético e hidróxido de amônio. Para o ácido acético, as três primeiras componentes principais foram responsáveis por explicar 100% da variância total dos dados, sendo a PC1 responsável por 98,70%, a PC2 por 0,95% e a PC3 por 0,35%. Esse resultado indica que praticamente toda a informação espectral associada às variações promovidas pelo analito pode ser representada em um único eixo multivariado, evidenciando uma resposta altamente ordenada do arranjo sensor frente ao aumento da concentração.

Para o hidróxido de amônio, a PC1, PC2 e PC3 explicaram 66,38%, 26,33% e 7,28% da variância dos dados, respectivamente, totalizando aproximadamente 100% da informação contida na matriz experimental. Nesse caso, observa-se uma distribuição mais complexa das amostras no espaço multivariado, indicando que a discriminação das concentrações depende da contribuição conjunta de mais de uma componente principal.

Além da variância explicada pelas componentes principais, outro aspecto relevante observado nos gráficos de scores refere-se à formação de agrupamentos associados aos diferentes níveis de concentração. As amostras pertencentes a uma mesma concentração apresentaram maior similaridade

entre si, permanecendo agrupadas em regiões próximas do espaço multivariado, enquanto as diferentes concentrações apresentaram deslocamentos distintos. Esse comportamento evidencia que as alterações químicas promovidas pelo ácido acético e pelo hidróxido de amônio foram convertidas pelo ASC em padrões de resposta colorimétrica diferenciados, permitindo o reconhecimento e a discriminação das concentrações avaliadas por meio da análise multivariada.

4.3.6 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO: SENSOR MULTIESPECTRAL AS7341 *VERSUS* SISTEMA DE CORES RGB DIGITAL

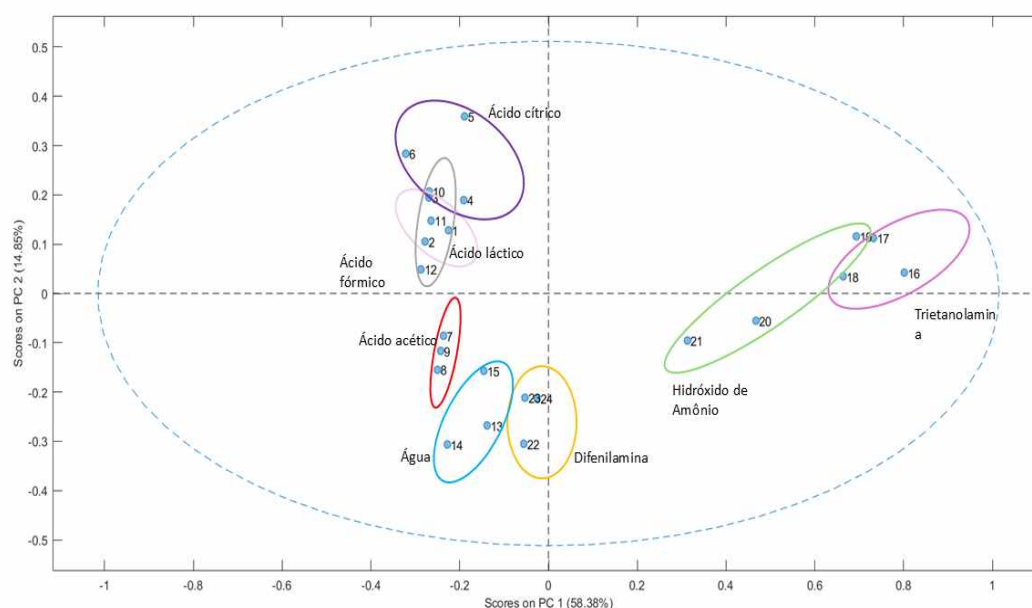
O presente estudo teve como objetivo comparar o desempenho analítico da plataforma Smart Pad equipada com o sensor espectral multicanal AS7341 e do modelo clássico de cores RGB na discriminação multivariada de analitos. A comparação foi realizada para avaliar a influência da estratégia de aquisição de dados na capacidade de discriminação do ASC.

Para essa avaliação, foram depositados 11 μ L das soluções dos indicadores colorimétricos A1, A2, A3, A4, A5 e A6 sobre os respectivos spots do substrato de papel. Após um período de secagem e estabilização de 10 min, foram realizadas as aquisições iniciais das respostas colorimétricas utilizando duas estratégias distintas: (i) digitalização dos substratos em scanner de mesa para obtenção dos dados RGB e (ii) aquisição espectral utilizando a plataforma Smart Pad equipada com o sensor AS7341. Em seguida, foram adicionados 11 μ L das soluções de ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, amônia, difenilamina, trietilamina e ácido cítrico sobre os respectivos spots e, após um novo período de reação de 10 min, foram realizadas as aquisições finais.

As coordenadas R, G e B foram extraídas das imagens digitais utilizando o software Inkscape e tratadas matematicamente conforme descrito no item 4.2.4. Paralelamente, as respostas espectrais obtidas pelo sensor AS7341 foram organizadas em uma matriz de dados multivariada. As duas estratégias de aquisição foram avaliadas por meio da Análise de Componentes Principais, permitindo comparar suas capacidades de discriminação dos analitos.

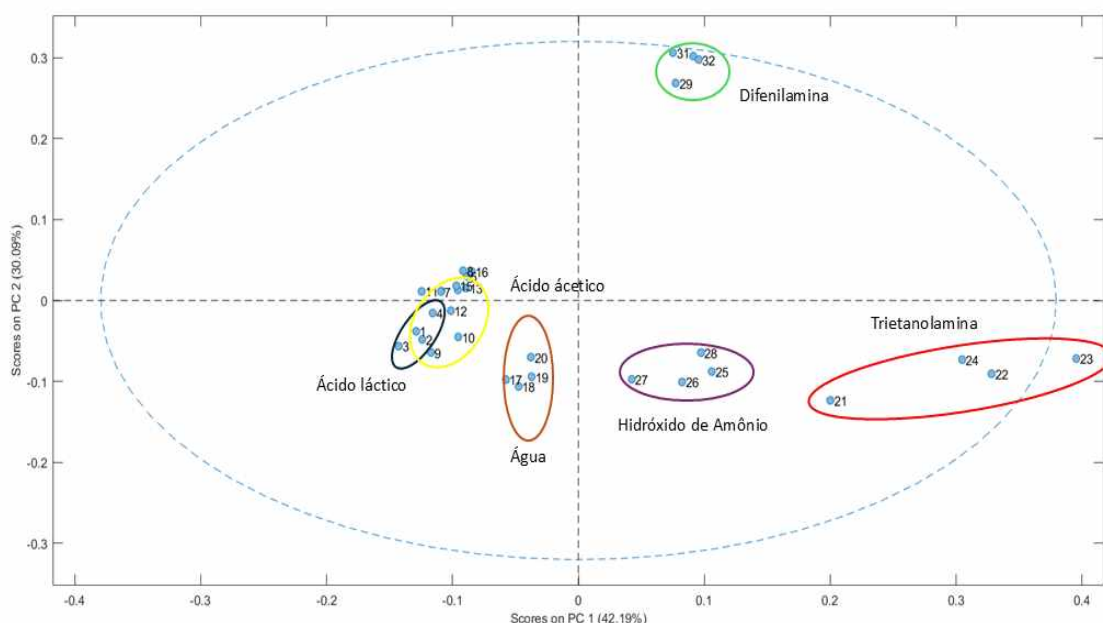
As Figuras 40 e 41 apresentam os gráficos de scores da PCA obtidos para as duas estratégias de aquisição de dados. A Figura 39 corresponde aos resultados obtidos utilizando a plataforma Smart Pad equipada com o sensor espectral AS7341, enquanto a Figura 40 apresenta os resultados obtidos a partir do modelo de cores RGB. A comparação entre os gráficos permite avaliar a influência da estratégia de aquisição de dados na discriminação multivariada dos analitos, bem como o impacto da quantidade de informação espectral fornecida por cada sistema de detecção.

Figura 40 - Gráfico de scores da PCA (PC1 × PC2) obtido a partir das respostas espectrais adquiridas pela plataforma Smart Pad equipada com o sensor multiespectral AS7341.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 41 - Gráficos de scores da PCA (PC1 versus PC2) para a comparação do perfil de discriminação química de analitos obtido por meio dos modelos de cores RGB usando scanner



Fonte: Elaborado pela autora

Os dados obtidos pelo modelo RGB apresentaram maior dispersão e sobreposição entre grupos, indicando menor resolução analítica quando comparados ao uso da Smart Pad com o sensor AS7341. Essa diferença de desempenho está relacionada às características espectrais de cada sistema de detecção. O modelo RGB utiliza filtros de banda larga com respostas espectrais sobrepostas, o que reduz a quantidade de informação espectral ao representar o sinal em apenas três canais. Assim, pequenas variações no perfil de absorção dos corantes podem não ser totalmente captadas, limitando a capacidade de discriminação.

Em contrapartida, o sensor AS7341 propõe um refinamento dessa leitura ao operar com oito canais espectrais independentes na região do visível, correspondentes aos filtros F1 (415 nm), F2 (445 nm), F3 (480 nm), F4 (515 nm), F5 (555 nm), F6 (590 nm), F7 (630 nm) e F8 (680 nm), além do canal *clear* (CLR) e do canal de infravermelho próximo (NIR). Essa arquitetura multicanal fraciona o espectro de forma mais específica, ampliando consideravelmente a

dimensionalidade da matriz de dados. Sob a ótica da resolução eletrônica, enquanto os sensores de imagem comerciais baseados em RGB convencional operam, em sua maioria, em regime de 8 bits por canal fornecendo 256 níveis discretos de intensidade (de 0 a 255), o sensor AS7341 é equipado com conversores analógico-digitais internos de 16 bits, o que expande a capacidade de quantificação luminosa para até 65.536 níveis instrumentais. Essa maior compartimentação digital não torna o sensor soberano para qualquer aplicação, mas confere a ele uma sensibilidade melhor para registrar flutuações e dinâmicas de reflectância na superfície dos *spots*, permitindo mapear variações de sinal que poderiam ser homogeneizadas ou atenuadas pelo intervalo de quantificação mais espaçado do sistema de 8 bits.

Adicionalmente, deve-se considerar a influência das fontes de erro experimental associadas ao tratamento dos dados. No sistema RGB, a extração das coordenadas colorimétricas por meio de *software* de processamento de imagem envolve uma etapa de seleção manual de regiões de interesse, o que torna o processo dependente do operador e mais susceptível a variações relacionadas à escolha de pixels, à heterogeneidade do substrato e às condições de iluminação do scanner. Em contrapartida, o sensor AS7341 opera sob geometria de leitura fixa e em câmara de reflexão isolada, minimizando flutuações ambientais e instrumentais. Como a aquisição dos dados é realizada de forma automatizada e diretamente exportada para planilhas eletrônicas, reduz-se significativamente a interferência humana no processamento dos sinais. Os resultados indicam, portanto, que a transição para a tecnologia multicanal de bandas estreitas e alta resolução digital proporciona maior reprodutibilidade, menor propensão a erros experimentais e maior seletividade analítica, mostrando-se uma alternativa robusta para o aprimoramento do arranjo sensorial colorimétrico proposto.

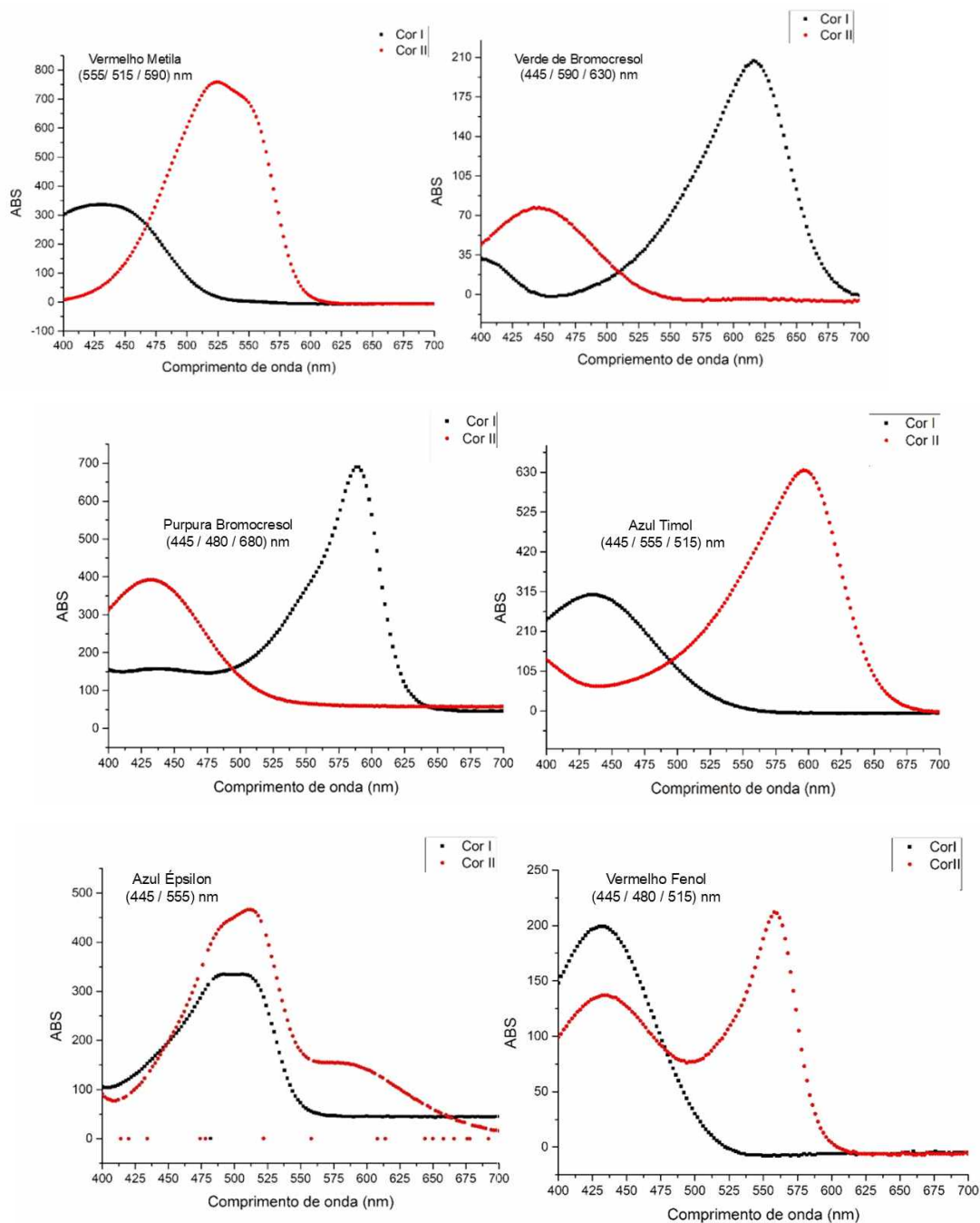
4.3.7 AVALIAÇÃO DAS RESPOSTAS ESPECTRAIS DOS INDICADORES COLORIMÉTRICOS E SUA CONTRIBUIÇÃO PARA A DISCRIMINAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de investigar o comportamento espectral dos indicadores colorimétricos empregados no arranjo sensor e compreender as alterações ópticas decorrentes das variações de pH, foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis na região do visível (400–700 nm). Essa avaliação permitiu identificar as modificações nas bandas de absorção associadas às diferentes formas ácido-base dos indicadores, fornecendo uma fundamentação espectroscópica para a interpretação das respostas colorimétricas observadas na plataforma Smart Pad equipada com o sensor multiespectral AS7341.

Para essa avaliação, foram preparadas soluções contendo 20 µL de cada indicador colorimétrico (A1, A2, A3, A4, A5 e A6) em balões volumétricos de 5,00 mL, completando-se o volume com uma mistura etanol/água (60:40, v/v), obtendo-se as soluções correspondentes à condição inicial (Cor I). Para obtenção da condição Cor II, o mesmo procedimento foi realizado, seguido da adição de 20 µL de ácido acético aos indicadores A2, A4 e A5 e de 20 µL de solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ aos indicadores A1, A3 e A6. Os espectros de absorção foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1201), utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e varredura espectral entre 400 e 700 nm.

A Figura 42 apresenta os espectros de absorção UV-Vis obtidos para os indicadores colorimétricos nas condições Cor I e Cor II, permitindo visualizar as alterações espectrais promovidas pela mudança do equilíbrio ácido-base.

Figura 42 - Espectros de absorção UV-Vis (400–700 nm) dos indicadores colorimétricos A1 a A6 obtidos nas condições inicial (Cor I) e após alteração do equilíbrio ácido-base (Cor II).



Fonte: Elaborado pela autora

Os espectros da Figura 42 evidenciam que a transição do meio neutro para meios ácido ou básico promovem alterações marcantes no perfil de

absorção de todos os indicadores, confirmando sua sensibilidade a variações de pH. Para os indicadores verde de bromocresol, vermelho metila e púrpura de bromocresol em meio ácido, bem como para o azul de timol em meio básico, observa-se deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda, acompanhado de variações na intensidade do sinal. Esse comportamento está associado a mudanças estruturais decorrentes de processos de protonação ou desprotonação, que alteram a distribuição eletrônica e, consequentemente, a forma como as moléculas absorvem radiação na região do visível. Em contraste, os corantes vermelho fenol e azul epsilon apresentam modificações mais complexas em meio básico, com o aparecimento de novas bandas de absorção bem definidas.

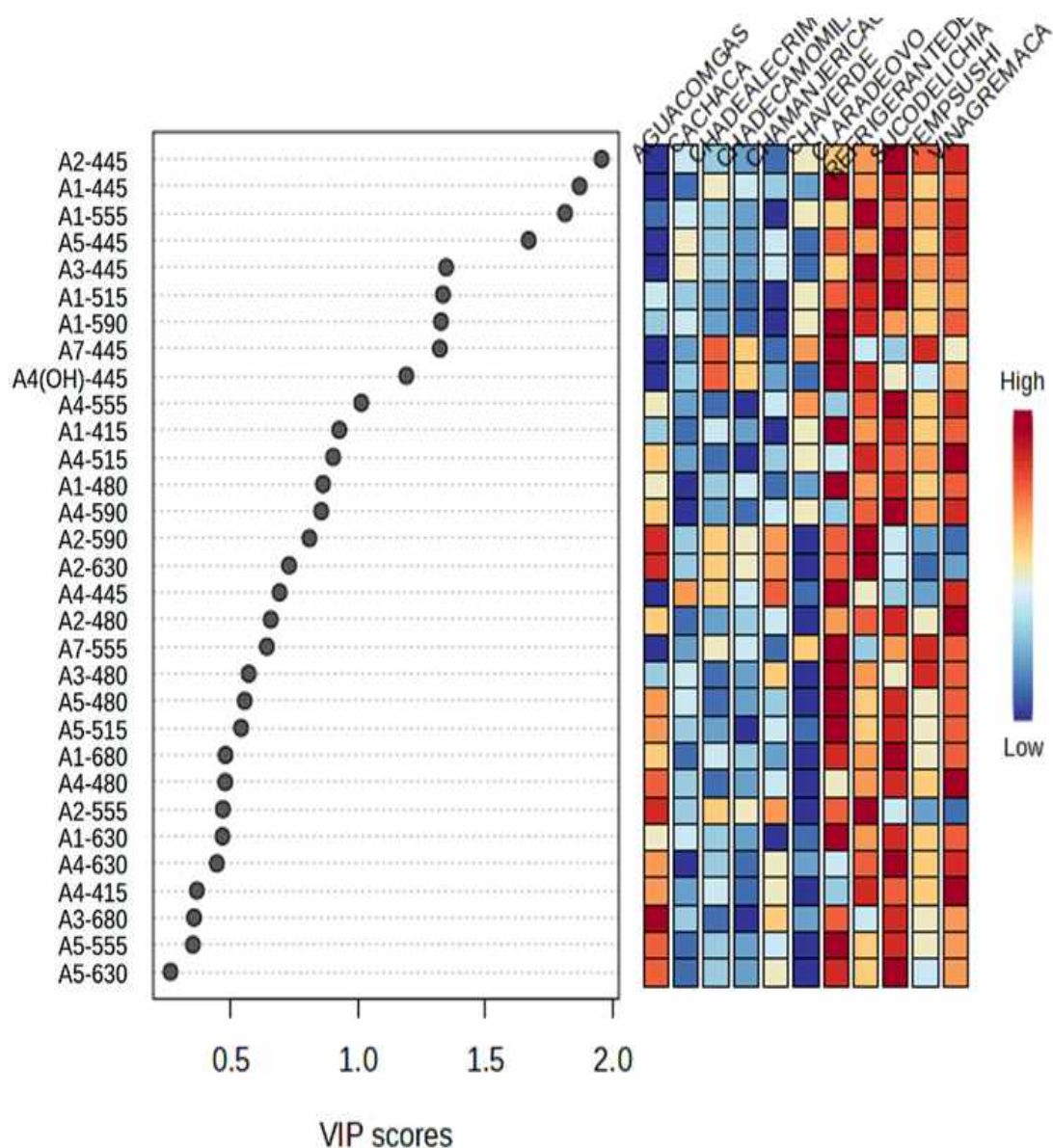
Essas alterações espectrais estão diretamente relacionadas ao sistema de detecção baseado no sensor AS7341 integrado à plataforma Smart Pad. O sensor possui canais distribuídos ao longo do espectro visível (415, 445, 480, 515, 555, 590, 630 e 680 nm), permitindo a aquisição de informações espectrais em diferentes faixas do visível, com maior riqueza de dados em comparação a sistemas de três canais RGB. Observa-se correspondência entre as regiões de maior absorção dos corantes e os canais de leitura do sensor. Em particular, o indicador Verde de Bromocresol apresenta contribuição mais pronunciada nos canais 445 nm (F2), 590 nm (F6) e 630 nm (F7), enquanto o Azul de Timol e o Vermelho de Fenol apresentam respostas mais intensas nos canais intermediários (F2–F5), associados à faixa de 445 a 555 nm.

A coerência entre o comportamento espectral dos corantes e a resposta do sistema é confirmada pela análise de importância das variáveis (VIP scores), obtida a partir do modelo PLS-DA. Essa abordagem permite quantificar a contribuição relativa de cada comprimento de onda e de cada combinação corante–canal para a discriminação das amostras.

A partir do modelo, foram identificadas as variáveis mais relevantes para a separação entre classes, conforme apresentado na Figura 43. Neste trabalho, consideraram-se significativos valores de $VIP \geq 0,5$, os quais indicam maior contribuição para o modelo de classificação. De modo geral, valores mais elevados de VIP refletem maior importância da variável na explicação das

diferenças entre as amostras, enquanto valores mais baixos indicam contribuição reduzida.

Figura 43 – VIP scores obtidos a partir do modelo PLS-DA para os canais espectrais e combinações corante–comprimento de onda



Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 43, observa-se que as variáveis com maior peso no modelo ($VIP > 1,0$) concentram-se principalmente no comprimento de onda de 445 nm, com destaque para as combinações A2–445, A1–445, A5–445 e A3–445, evidenciando a relevância do canal F2 na detecção das formas iniciais dos indicadores (Cor I). Adicionalmente, as variáveis A1–555 e A1–590 apresentam

contribuição elevada, refletindo a importância das transições cromáticas associadas à forma modificada (Cor II).

Esses resultados demonstram que o modelo quimiométrico explora de forma consistente tanto as regiões espectrais iniciais quanto as alterações decorrentes das transições ácido-base, o que reforça a capacidade discriminatória do sistema. Com base nesse desempenho, o arranjo foi aplicado à análise de amostras reais de alimentos, visando avaliar sua aplicabilidade em cenários analíticos complexos.

É importante destacar que, embora o modelo quimiométrico identifique comprimentos de onda e corantes específicos como os mais relevantes ($VIP > 1,0$), a exclusão das demais variáveis resultou em uma perda na qualidade e na correlação dos dados estatísticos. Esse comportamento é característico de matrizes de sensores colorimétricos baseadas em reatividade cruzada. Em sistemas analíticos multivariados, as variáveis com menores escores VIP não devem ser interpretadas como ruído descartável, mas sim como fontes de informação complementar. Canais e indicadores com menor intensidade de resposta atuam no refinamento do modelo, capturando nuances sutis de cor, pequenas variações na opacidade ou características próprias da matriz de cada alimento. Portanto, a manutenção de todo o arranjo multiespectral de oito canais e dos seis corantes é indispensável, pois garante o sinergismo necessário para que os algoritmos de PCA e HCA tracem perfis digitais completos, robustos e com máxima capacidade de separação.

4.3.8 APLICAÇÃO DO ARRANJO DE SENSORES EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS

De posse de todas as otimizações e dos resultados espectrais e estatísticos anteriores, avaliamos a capacidade do dispositivo em reconhecer os padrões de resposta quando aplicado a amostras de alimentos com diferentes valores de pH. Os alimentos avaliados foram: água com gás, albúmen (clara de ovo), cachaça, chá de alecrim, chá de camomila, chá de manjerição, chá verde, molho para preparo de arroz japonês (su), refrigerante de limão, suco de lichia e vinagre de maçã. O pH das amostras foi medido

utilizando um pHmetro de bancada (Kasvi), e os valores obtidos estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de pH das amostras 11 de alimentos

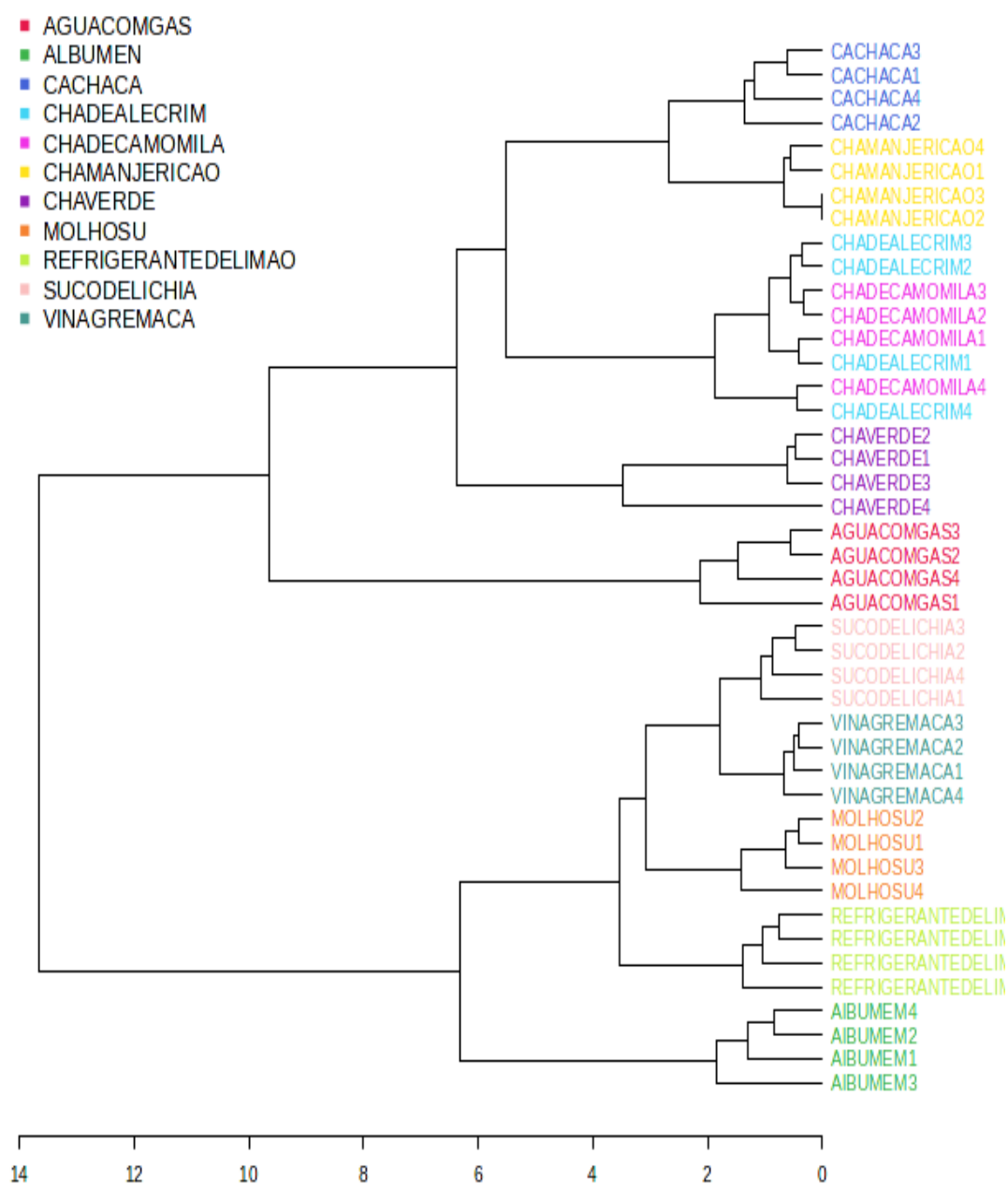
AMOSTRAS	pH
Água com Gás	5,55
Cachaça	3,70
Chá de camomila	5,84
Chá de alecrim	5,81
Chá de manjeriço	5,34
Chá verde	5,65
Albumén	9,08
Sprite	3,14
Suco de lichia	3,48
Molho Su	3,00
Vinagre	3,16

Fonte: Elaborado pela autora

Como pode ser observado na Tabela 8, as amostras de alimentos selecionadas cobrem uma boa faixa de acidez e alcalinidade, estendendo-se desde valores de pH altamente ácidos, como o do molho su (pH 3,00) e do refrigerante (pH 3,14), até valores alcalinos, como o do albúmen (pH 9,08). A maioria das amostras, incluindo os diferentes tipos de chás (camomila, alecrim, manjeriço e verde) e a água com gás, apresentou um carácter fracamente ácido, com valores de pH concentrados no intervalo de 5,34 a 5,84. Essa ampla distribuição e diversidade nos valores de pH das amostras reais é ideal para testar o arranjo de sensores colorimétricos, pois desafia a capacidade do dispositivo de discriminar matrizes complexas com base no equilíbrio de seus indicadores químicos.

Os dados obtidos a partir do arranjo de sensores foram tratados inicialmente por Análise de Agrupamentos Hierárquicos. O dendrograma resultante, construído utilizando a distância euclidiana para os dados centrados na média, está apresentado na Figura 44.

Figura 44 - Discriminação de alimentos por HCA baseada em respostas colorimétricas multicanal da plataforma Smart Pad



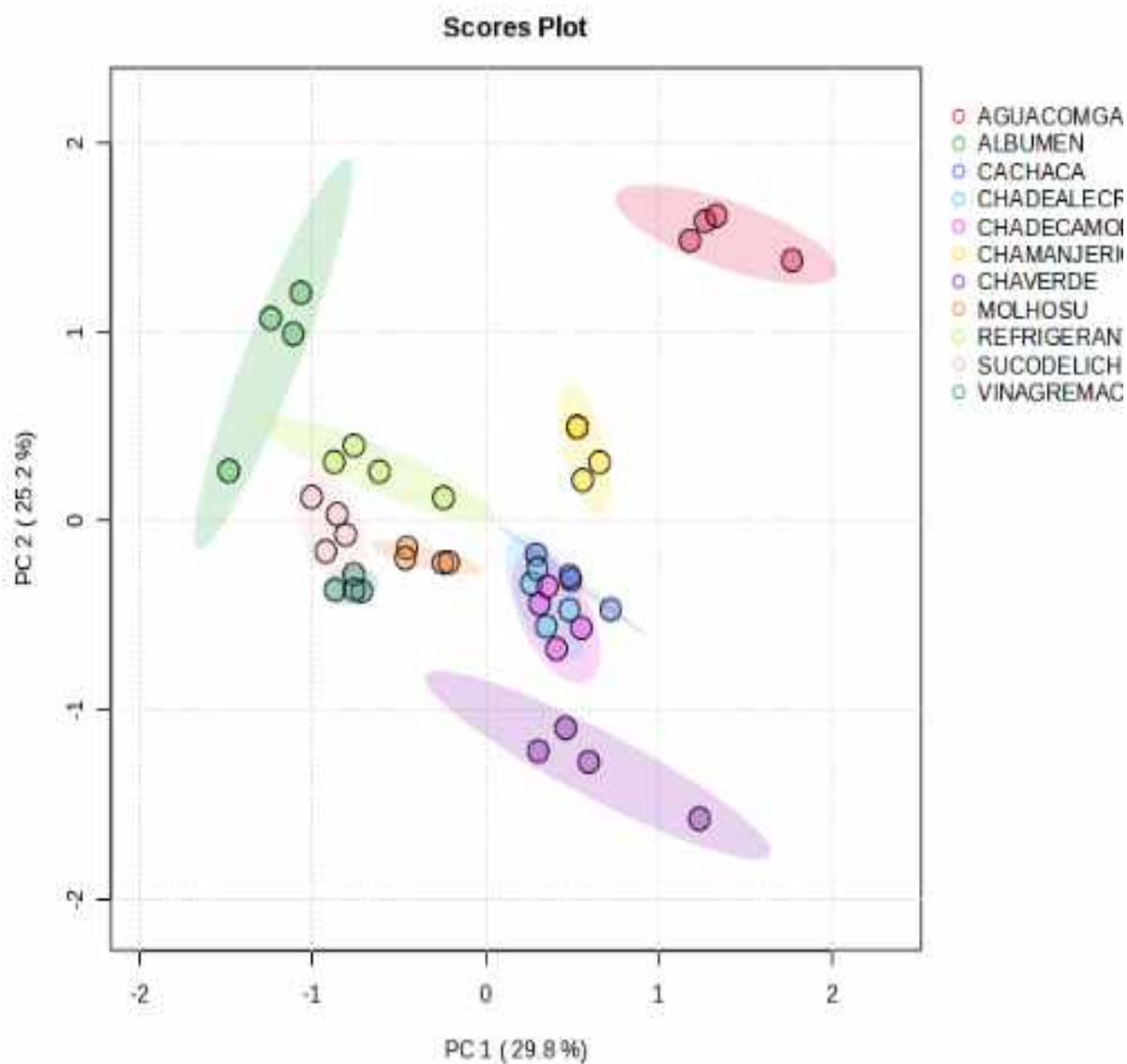
Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados mostram que as amostras foram distribuídas em 9 clusters distintos. Esse comportamento indica que o arranjo de sensores apresenta uma seletividade adequada, sendo capaz de identificar padrões de similaridade e

discrepância entre as diferentes matrizes alimentares. Nota-se, contudo, que as amostras de chá de manjerição e chá de alecrim foram agrupadas em um único cluster. Como o algoritmo do HCA adota a semelhança matemática como critério principal, a proximidade extrema entre os perfis de resposta dessas duas amostras fez com que o sistema as considerasse estatisticamente idênticas, impossibilitando a diferenciação entre elas pelo arranjo atual.

Para complementar a interpretação estatística, os dados também foram submetidos à Análise de Componentes Principais, utilizando o mesmo pré-processamento de centramento na média. Os gráficos de escores (*scores*) bidimensionais estão apresentados na Figura 45.

Figura 45 - Discriminação de amostras de alimentos por Análise de Componentes Principais utilizando a plataforma Smart Pad.



Fonte: Elaborado pela autora

As duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) foram responsáveis por capturar uma variância total explicada de quase 60 %. Embora esse valor reflita a alta complexidade e a diversidade das matrizes alimentares analisadas, o percentual de variância acumulada foi suficiente para gerar um modelo bidimensional representativo. Esse comportamento demonstra que, mesmo diante de amostras com composições químicas muito distintas, o arranjo

de sensores foi capaz de estruturar os dados de forma eficiente, confirmando o sucesso do dispositivo na classificação e discriminação das amostras reais.

5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 2

O arranjo de sensores colorimétricos baseado no sensor multiespectral AS7341 demonstrou bom desempenho analítico na discriminação de sistemas ácido-base e de matrizes alimentares complexas, quando associado a abordagens quimiométricas não supervisionadas. A otimização das condições operacionais indicou que um tempo de estabilização de 10 min é suficiente para a completa estabilização do sinal óptico após a interação analito-sensor, minimizando interferências associadas à umidade residual do substrato e contribuindo diretamente para o aumento da reprodutibilidade experimental. Adicionalmente, a implementação de elementos sensores com geometria quadrada (10×10 mm), obtidos por corte automatizado, resultou em maior uniformidade de resposta e redução significativa de efeitos de borda, promovendo menor dispersão intragrupo e maior robustez metrológica do sistema.

No tratamento dos dados, a utilização do sinal do delta convertido em variação de absorbância (Δ ABS) mostrou-se fundamental para a correção de flutuações de fundo e variações instrumentais, produzindo matrizes mais estáveis e informativas para análise multivariada. Sob essas condições, as análises exploratórias por PCA e HCA evidenciaram a formação de agrupamentos consistentes e quimicamente coerentes, com clara separação entre amostras ácidas, básicas e água, confirmando a capacidade do sistema em codificar diferenças químicas em padrões multivariados discriminantes.

Em comparação ao modelo convencional baseado em aquisição RGB, a plataforma Smart Pad proposta apresentou desempenho superior em resolução espectral e robustez analítica, atribuído à arquitetura do AS7341, que incorpora oito canais espectrais estreitos distribuídos no visível e resolução de 16 bits. Essa configuração permitiu a detecção de variações espectrais menos acessíveis a sistemas três canais, além de reduzir etapas de processamento de

imagem e minimizar erros associados à extração manual de variáveis. Por fim, a aplicação em amostras reais de alimentos confirmou a viabilidade da abordagem em cenários complexos, onde a resposta cruzada dos sensores, combinada à leitura multicanal automatizada, gerou assinaturas digitais altamente informativas, permitindo discriminação eficiente por PCA e HCA. Em conjunto, os resultados evidenciam que o ASC aliado a Smart Pad desenvolvida pelo laboratório Smart/UFU integra simplicidade instrumental, baixo custo, automação e elevado desempenho analítico, configurando uma estratégia promissora para aplicações in situ em química analítica e controle de qualidade.

5.1 CONCLUSÃO DA TESE

A presente tese contemplou o desenvolvimento, otimização e validação de duas plataformas analíticas baseadas em sistemas sensoriais de baixo custo e elevada capacidade de reconhecimento de padrões químicos: (i) uma plataforma eletrônica tipo nariz eletrônico para análise de compostos voláteis e (ii) um arranjo de sensores colorimétricos associado a um sensor multicanal AS7341 integrado a uma Smart Pad desenvolvida para aplicações em química analítica.

No caso da plataforma e-nose, a integração entre sensores semicondutores, sistema de aquisição de dados, controle de fluxo e câmara de amostragem manufaturada por impressão 3D resultou em um sistema compacto, economicamente viável e operacionalmente estável. As etapas de otimização experimental demonstraram que o controle rigoroso das condições de aquisição incluindo estabilização da linha de base, normalização de sinais e definição adequada de estratégias de pré-processamento foram determinantes para a reprodutibilidade das respostas. Adicionalmente, a implementação de controle de fluxo de massa e ajustes na geometria da câmara de análise contribuíram significativamente para a redução da variabilidade experimental. Os resultados obtidos por PCA e HCA evidenciaram a capacidade do sistema em discriminar compostos de diferentes classes químicas, confirmando seu potencial para aplicações em reconhecimento de padrões voláteis.

De forma complementar, o desenvolvimento do arranjo de sensores colorimétricos contendo 6 corantes com detecção pela Smart Pad que contem um sensor multicanal demonstrou desempenho analítico superior em relação a abordagens convencionais baseadas em aquisição RGB. A utilização de múltiplos canais espectrais permitiu uma maior resolução instrumental e a geração de assinaturas espectrais mais ricas e informativas. A otimização do sistema indicou que um tempo de estabilização de 10 minutos é suficiente para garantir estabilidade do sinal óptico, contribuindo para maior reprodutibilidade e minimização de interferências ambientais. A padronização geométrica dos sensores (10 × 10 mm) reduziu efeitos de borda e variabilidade intragrupo,

aumentando a robustez metrológica do sistema. O tratamento dos dados por meio da variação de absorbância (ΔABS) mostrou-se essencial para correção de variações de fundo, resultando em matrizes mais consistentes para análise multivariada. As análises exploratórias por PCA e HCA confirmaram a capacidade do sistema em discriminar soluções ácidas, básicas e amostras alimentares complexas, evidenciando sua aplicabilidade em matrizes reais.

Em conjunto, os dois sistemas desenvolvidos demonstram a viabilidade de plataformas analíticas híbridas baseadas em sensores de resposta cruzada, associadas a ferramentas quimiométricas não supervisionadas, como estratégia eficiente para reconhecimento químico em diferentes matrizes. A integração entre simplicidade instrumental, automação, baixo custo e alta capacidade discriminatória configura um avanço relevante para aplicações em análise in situ, controle de qualidade e sistemas inteligentes de detecção química.

Como perspectivas futuras, destaca-se a possibilidade de integração entre ambas as plataformas em arquiteturas multimodais, a incorporação de algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado para classificação preditiva e a miniaturização adicional dos sistemas para aplicações portáteis em tempo real.

6 REFERÊNCIAS

- [1] FIRESTEIN, S. How the olfactory system makes sense of scents. v. 413, n. September, p. 211–218, 2001. <https://doi.org/10.1038/35093026>
- [2] SHEPHERD, G. M. **Neurobiology**. 5 ed ed. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [3] BUCK, L. B. A novel multigene family may encode odorant receptors. **Society of General Physiologists series**, v. 47, p. 39–51, 1992. [https://doi.org/10.1016/0092-8674\(91\)90418-X](https://doi.org/10.1016/0092-8674(91)90418-X)
- [4] MALNIC, B. et al. Combinatorial Receptor Codes for Odors. v. 96, p. 713–723, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0092-8674\(00\)80581-4](https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)80581-4)
- [5] GAILLARD, I.; ROUQUIER, S.; GIORGI, D. Olfactory receptors. v. 61, p. 456–469, 2004. <https://doi.org/10.1007/s00018-003-3273-7>
- [6] BUSHDID, C. et al. Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli. v. 343, n. March, 2014. <https://doi.org/10.1126/science.1249168>
- [7] PEARCE, T. C. Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'The Electronic Nose': Part II. Sensor-based machine olfaction. v. 41, p. 69–90, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0303-2647\(96\)01660-7](https://doi.org/10.1016/S0303-2647(96)01660-7)
- [8] GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. A brief history of electronic noses *. v. 19, p. 211–220, 1994. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3)
- [9] KARAKAYA, D.; ULUCAN, O.; TURKAN, M. Electronic Nose and Its Applications: A Survey. v. 17, n. April, p. 179–209, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11633-019-1212-9>
- [10] YAN, J. et al. Electronic Nose Feature Extraction Methods: A Review. p. 27804–27831, 2015. <https://doi.org/10.3390/s151127804>
- [11] RO, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic Nose : Current Status and Future Trends. 2008. <https://doi.org/10.1021/cr068121q>
- [12] SHI, H.; ZHANG, M.; ADHIKARI, B. **Advances of Electronic Nose and Its Application in Fresh Foods: A review**. [s.l: s.n.]. v. 8398. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1327419>
- [13] WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. p. 5099–5148, 2009. <https://doi.org/10.3390/s90705099>
- [14] PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352–355, 1982. <https://doi.org/10.1038/299352a0>
- [15] D. L. MASSART, B. G. M. VANDEGINSTE, L. M. C. BUYDENS, S. DE JONG, P. J. LEWI, AND J. S.-V. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. [s.l: s.n.]. v. 38
- [16] WOLD, S.; ESBENSEN, K. I. M.; GELADI, P. Principal Component Analysis. v. 2, p. 37–52, 1987. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
- [17] BERNA, A. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis. p. 3882–3910, 2010. <https://doi.org/10.3390/s100403882>
- [18] CAPELLI, L. et al. Measuring odours in the environment vs . dispersion modelling: A review. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 731–743, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.029>
- [19] HASTIE, TREVOR AND TIBSHIRANI, ROBERT AND FRIEDMAN, J. **The Elements of Statistical Learning**. 2. ed. New York: [s.n.].
- [20] JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis, Second Edition. [s.d.].
- [21] RODIONOVA, O. Y. Brereton , R . G ., Chemometrics : Data Analysis for

- the Laboratory and Chemical Plant , Chichester : Wiley , 2003 , 489 pp . v. 60, n. 10, p. 994–996, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0223-6>
- [22] BARKER, M.; RAYENS, W. Partial least squares for discrimination. p. 166–173, 2003. <https://doi.org/10.1002/cem.785>
- [23] MONCRIEFF, R. W. An instrument for measuring and classifying odors1. **Journal of Applied Physiology**, 1961. <https://doi.org/10.1152/jappl.1961.16.4.742>
- [24] GARDNER, JULIAN W.; BARTLETT, P. N. **Electronic Noses: Principles and Applications**. [s.l.] PX, 1999. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198559559.001.0001>
- [25] LIM, S. H. ET AL. A Colorimetric Sensor Array for Detection and Identification of Sugars. v. 10, n. 20, p. 4405–4408, 2009. <https://doi.org/10.1021/ol801459k>
- [26] SHURMER, H. V. Electronic nose. A sensitive and discriminating substitute for a mammalian olfactory system. **IEE proceedings. Part G. Electronic circuits and systems**, v. 137, n. 3, p. 197–204, 1990. <https://doi.org/10.1049/ip-g-2.1990.0030>
- [27] HUANG, C. H. et al. A study of diagnostic accuracy using a chemical sensor array and a machine learning technique to detect lung cancer. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 9, 2018. <https://doi.org/10.3390/s18092845>
- [28] LORWONGTRAGOOL, P. et al. A novel wearable electronic nose for healthcare based on flexible printed chemical sensor array. **Sensors (Switzerland)**, v. 14, n. 10, p. 19700–19712, 2014. <https://doi.org/10.3390/s141019700>
- [29] VOSS, A. et al. Smelling heart failure from human skin odor with an electronic nose. **Proceedings of the Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, EMBS**, p. 4034–4037, 2012. <https://doi.org/10.1109/EMBC.2012.6346852>
- [30] LI, Y. et al. Research progress of electronic nose technology in exhaled breath disease analysis. **Microsystems and Nanoengineering**, v. 9, n. 1, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00594-0>
- [31] GÓMEZ, A. H. et al. Evaluation of tomato maturity by electronic nose. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 54, n. 1, p. 44–52, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2006.07.002>
- [32] BENEDETTI, S. et al. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life. **Postharvest Biology and Technology**, v. 47, n. 2, p. 181–188, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.06.012>
- [33] MILLER, T. C. et al. Electronic Nose With Detection Method for Alcohol , Acetone , and Carbon Monoxide in Coronavirus Disease 2019 Breath Simulation Model. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 14, p. 15935–15943, 2021. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3076102>
- [34] CHIU, S.; TANG, K. **Towards a Chemiresistive Sensor-Integrated Electronic Nose: A Review**. [s.l.: s.n.]. [10.1515/revac-2016-0028](https://doi.org/10.1515/revac-2016-0028)
- [35] LI, Z.; ASKIM, J. R.; SUSLICK, K. S. The Optoelectronic Nose : Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00226>
- [36] SUSLICK, K. S.; RAKOW, N. A.; SEN, A. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition. **Tetrahedron**, v. 60, n. 49, p. 11133–11138, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.09.007>
- [37] JANZEN, M. C. et al. Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds. v. 78, n. 11, p. 3591–3600, 2006. <https://doi.org/10.1021/ac052111s>

- [38] LIM, S. H. et al. An optoelectronic nose for the detection of toxic gases. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 7, p. 562–567, 2009. <https://doi.org/10.1038/nchem.360>
- [39] RAKOW, N. A.; SUSLICK, K. S. A colorimetric sensor array for odour visualization. **Nature**, v. 406, n. 6797, p. 710–713, 17 ago. 2000. <https://doi.org/10.1038/35021028>
- [40] JANZEN, M. C. et al. Colorimetric Sensor Arrays for VOCs. v. 78, n. 11, p. 3591–3600, 2006. <https://doi.org/10.1021/ac052111s>
- [41] BIGDELI, A. et al. Nanoparticle-based optical sensor arrays. **Nanoscale**, v. 9, n. 43, p. 16546–16563, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7NR03311G>
- [42] ZHANG, C.; SUSLICK, K. S. Colorimetric Sensor Array for Soft Drink Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 2, p. 237–242, 1 jan. 2007. <https://doi.org/10.1021/jf0624695>
- [43] FENG L, MUSTO CJ, KEMLING JW, LIM SH, S. K. A colorimetric sensor array for identification of toxic gases below permissible exposure limits. v. 46, n. 12, p. 2037–2039, 2010. <https://doi.org/10.1039/b926848k>
- [44] CAREY, J. R. et al. Rapid identification of bacteria with a disposable colorimetric sensing array. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7571–7576, 2011. <https://doi.org/10.1021/ja201634d>
- [45] SALLES, M. O. et al. Explosive colorimetric discrimination using a smartphone, paper device and chemometrical approach. **Anal. Methods**, v. 6, n. 7, p. 2047–2052, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3AY41727A>
- [46] BORDBAR, M. M. et al. Optoelectronic nose based on an origami paper sensor for selective detection of pesticide aerosols. **Scientific Reports**, n. 0123456789, p. 1–12, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74509-8>
- [47] MAGNAGHI, L. R. ET AL. Colorimetric Sensor Array for Monitoring , Modelling and Comparing Spoilage Processes of Di ff erent Meat and Fish Foods. 2020. <https://doi.org/10.3390/foods9050684>
- [48] DIAS, B. C.; BATISTA, A. D.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F. μ OPTO: A microfluidic paper-based optoelectronic tongue as presumptive tests for the discrimination of alkaloid drugs for forensic purposes. **Analytica Chimica Acta**, v. 1187, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339141>
- [49] ROVEDA, A. C. et al. Transparent, flexible, and eco-friendly starch-based films for reversible optoelectronic noses for food spoilage monitoring in smart packaging. **Microchimica Acta**, v. 191, n. 6, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06426-w>
- [50] JOSIELE, J. A. et al. Chemical QR Code: A simple and disposable paper-based optoelectronic nose for the identification of olive oil odor. **Food Chemistry**, v. 350, n. February, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129243>
- [51] GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing, 4e**. [s.l: s.n.].
- [52] MACHADO, CAIO C. S. AND CADEADO, ALEGRE N. S. AND DA MOTA, YUGO S. N. AND PETRUCI, JOÃO F. S. AND SILVA, S. G. Evaluation of the performance of 3D printed (spectro)photometers based on multi-channel color sensors for colorimetric determinations. **Analytical Methods**, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4AY01831A>
- [53] AMS OSRAM. **AS7341: 11-Channel Spectral Sensor**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://look.ams-osram.com/m/24266a3e584de4db/original/AS7341-DS000504.pdf>>.
- [54] OSRAM, A. **AS7262: 6-Channel Visible Spectral ID Device**ams OSRAM

Group. Premstaetten, Austria: [s.n.]. Disponível em: <<https://look.ams-osram.com/m/663487deeb7089a7/original/AS7262-DS000486.pdf>>.

[55] JESURAJ, A.; HASSAN, U. Point-of-Care Portable 3D-Printed Multispectral Sensor for Real-Time Enzyme Activity Monitoring in Healthcare Applications. **Biosensors**, v. 13, n. 1, 2023. <https://doi.org/10.3390/bios13010120>

[56] TONELLI, A. et al. A Portable and Low-Cost Single Board Computer-Based Spectrophotometric Platform for Optical Analysis in the UV and Visible Range. **Advanced Sensor Research**, v. 4, n. 4, p. 2400163, 14 abr. 2025. <https://doi.org/10.1002/adsr.202400163>

[57] WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications. **Sensors**, v. 11, n. 1, p. 1105–1176, 2011. <https://doi.org/10.3390/s110101105>

[58] RABEHI, A. et al. Advancements and Prospects of Electronic Nose in Various Applications: A Comprehensive Review. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 14, n. 11, 2024. <https://doi.org/10.3390/app14114506>

[59] JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. **NATURE MATERIALS**, p. 19–24, 2002. <https://doi.org/10.1038/nmat768>

[60] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? v. 139, p. 1–23, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>

[61] LIU, H. et al. Microhotplates for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Applications — Towards the CMOS-MEMS Monolithic Approach. n. 1, 2018. <https://doi.org/10.3390/mi9110557>

[62] DEY, A. Materials Science & Engineering B Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. v. 229, n. November 2017, p. 206–217, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>

[63] YAMAZOE, N.; KUOKAWA, Y.; SEIYAMA, T. EFFECTS OF ADDITIVES ON SEMICONDUCTOR GAS SENSORS*. v. 4, p. 283–289, 1983. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85034-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85034-3)

[64] BARSAN, N.; WEIMAR, U. D. O. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors r r r r r r r. p. 143–167, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>

[65] BAK, S. et al. Nanostructures Using Two-Dimensional Electron Gas in MgZnO / ZnO. p. 1–9, 2019. <https://doi.org/10.3390/s19235195>

[66] MARSILI, R. T. SPME-MS-MVA as an electronic nose for the study of off-flavors in milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 648–654, 1999. <https://doi.org/10.1021/jf9807925>

[67] OATES, M. J. et al. Using a Low-Cost Components e-Nose for Basic Detection of Different Foodstuffs. v. 22, n. 14, p. 13872–13881, 2022. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3181513>

[68] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Volatile organic compounds' impact on indoor air quality**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>.

[69] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6th. ed. Belmonte (CA): Thomson Brooks/Cole, 2007.

[70] S; EINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3rd. ed. Hoboken: [s.n.].

[71] AD, W. Electronic-nose Applications in Forensic Science and for Analysis of Volatile Biomarkers in the Human Breath I Potential E-nose applications in

- forensics. v. 1, n. 1, p. 1–21, 2014. <https://doi.org/10.15744/2348-9804.1.S103>
- [72] JHA, S. K. Characterization of human body odor and identification of aldehydes using chemical sensor. v. 36, n. 2, 2017. <https://doi.org/10.1515/revac-2016-0028>
- [73] FERREIRO-GONZÁLEZ, M. et al. Determination of Ignitable Liquids in Fire Debris: Direct Analysis by Electronic Nose. 2016. <https://doi.org/10.3390/s16050695>
- [74] HONG, X.; WANG, J. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches. **JOURNAL OF FOOD ENGINEERING**, v. 126, p. 89–97, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.008>
- [75] LIU, Q. et al. Discrimination and growth tracking of fungi contamination in peaches using electronic nose. **Food Chemistry**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.100>
- [76] GAMBOA, J. C. R. ET AL. Electronic nose dataset for detection of wine spoilage thresholds. **Data in brief**, v. 25, p. 104202, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104202>
- [77] FINE, G. F. et al. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. n. x, p. 5469–5502, 2010. <https://doi.org/10.3390/s100605469>
- [78] RODRIGUEZ, J. C. et al. Wine quality rapid detection using a compact electronic nose system: Application focused on spoilage thresholds by acetic acid. **LWT - Food Science and Technology**, v. 108, n. November 2018, p. 377–384, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.074>
- [79] ASKIM, J. R. et al. An optoelectronic nose for identification of explosives. **Chemical Science**, v. 7, n. 1, p. 199–206, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5SC02632F>
- [80] RASEKH, M. et al. Classification and identification of essential oils from herbs and fruits based on a mos electronic-nose technology. **Chemosensors**, v. 9, n. 6, p. 1–16, 2021. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9060142>
- [81] KNOBLOCH, H. et al. Methodological variation in headspace analysis of liquid samples using electronic nose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 139, n. 2, p. 353–360, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.007>
- [82] FRANK, K.; KOHLER, H.; GUTH, U. Influence of the measurement conditions on the sensitivity of SnO₂ gas sensors operated thermo-cyclically. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 141, n. 2, p. 361–369, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.001>
- [83] ASKIM, J. R.; SUSLICK, K. S. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. 2013. <https://doi.org/10.1002/chin.201402260>
- [84] LAGASSE, M. K. et al. Colorimetric sensor arrays: Interplay of geometry, substrate and immobilization. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 197, p. 116–122, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.102>
- [85] XIAO-WEI, H. et al. Colorimetric sensor arrays based on chemo-responsive dyes for food odor visualization. **Trends in Food Science and Technology**, v. 81, n. November 2016, p. 90–107, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.001>
- [86] YETISEN, A. K.; AKRAM, M. S.; LOWE, C. R. Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices Ali. **Lab in a Chip**, p. 2210–2251, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3lc50169h>
- [87] MARTINEZ AW, PHILLIPS ST, BUTTE MJ, W. G. Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low Volume, Portable Bioassays. v. 46, n. 8, p. 1318–

- 1320, 2013. <https://doi.org/10.1002/anie.200603817>
- [88] CATE, D. M. et al. Recent developments in paper-based microfluidic devices. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 19–41, 2015. <https://doi.org/10.1021/ac503968p>
- [89] CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; PALMA, A. J. Analytica Chimica Acta Recent developments in handheld and portable optosensing — A review. v. 696, p. 27–46, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.04.005>
- [90] LOPEZ-RUIZ, N. et al. Smartphone-Based Simultaneous pH and Nitrite Colorimetric Determination for Paper Microfluidic Devices. 2014. <https://doi.org/10.1021/ac5019205>
- [91] IBRAHEEM, N. A.; HASAN, M. M.; KHAN, R. Z.; MISHRA, P. K. Understanding Color Models : A Review. v. 2, n. 3, p. 265–275, 2012.
- [92] O'TOOLE, M.; DIAMOND, D. Absorbance Based Light Emitting Diode Optical Sensors and Sensing Devices. **Sensors**, p. 2453–2479, 2008. <https://doi.org/10.3390/s8042453>
- [93] DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [94] BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4th. ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [95] PEVELER, W. J. Food for Thought: Optical Sensor Arrays and Machine Learning for the Food and Beverage Industry. **ACS Sensors**, v. 9, n. 4, p. 1656–1665, 2024. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c00252>
- [96] SHEN, J. et al. Integration of Colorimetric Sensing Dyes and Multi-Substrate Arrays for Food Quality and Safety Monitoring: Design, Optimization, and Analysis. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 25, n. 1, p. 104999, 30 jan. 2026. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70344>
- [97] JOHNSON, N. A. N. et al. Advances in mechanisms, designs, and applications of colorimetric sensor arrays for food quality control and authenticity verification. **Trends in Food Science and Technology**, v. 160, n. February, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2025.104999>
- [98] FITZGERALD, J. E.; FENNIRI, H. Biomimetic cross-reactive sensor arrays: Prospects in biodiagnostics. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80468–80484, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA16403J>
- [99] CHEN ZHANG, DANIEL P. BAILEY, A. K. S. S. Colorimetric Sensor Arrays for the Analysis of Beers: A Feasibility Study. p. 4925–4931, 2006. <https://doi.org/10.1021/jf060110a>
- [100] MORBIOLI, G. G. et al. Technical aspects and challenges of colorimetric detection with microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 970, p. 1–22, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.037>

7 ANEXO A – CÓDIGO-FONTE DO SISTEMA E-NOSE DESENVOLVIDO (ARDUINO IDE)

O código-fonte utilizado para aquisição e leitura dos sinais dos sensores do sistema eletrônico de nariz (e-nose) foi desenvolvido na plataforma Arduino IDE. O programa é responsável pela leitura dos sensores, aquisição dos sinais analógicos e transmissão dos dados para processamento.

```
#include <MQUnifiedsensor.h>
#include <Wire.h>
#include <Adafruit_AHTX0.h>
#include <TimeLib.h>

#define MQ6pin A2
#define MQ7pin A3
#define MQ4pin A4
#define MQ135pin A1
#define MQ3pin A0
#define MCU1100pin A6

int MQ3value = 0;
int MQ135value = 0;
int MCU1100value = 0;
int MQ7value = 0;
int MQ4value = 0;
int MQ6value = 0;

unsigned long startTime;
unsigned long elapsedTime;

void setup() {
  pinMode(MQ135pin, INPUT);
  pinMode(MQ3pin, INPUT);
  pinMode(MQ4pin, INPUT);
  pinMode(MQ7pin, INPUT);
  pinMode(MQ6pin, INPUT);
  pinMode(MCU1100pin, INPUT);

  Serial.begin(9600);
  startTime = millis();
}
```

```
void loop() {  
  // Leitura dos sensores  
  MQ3value = analogRead(MQ3pin);  
  MQ135value = analogRead(MQ135pin);  
  MQ7value = analogRead(MQ7pin);  
  MQ6value = analogRead(MQ6pin);  
  MQ4value = analogRead(MQ4pin); // leitura do MQ4 pelo pino definido  
  MCU1100value = analogRead(MCU1100pin);  
  
  // Tempo decorrido em segundos  
  elapsedTime = (millis() - startTime) / 1000;  
  
  // Imprime os valores no Serial  
  //Serial.print(elapsedTime);  
  //Serial.print(",");  
  Serial.print(MQ3value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(MQ4value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(MQ6value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(MQ7value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(MQ135value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(MCU1100value);  
  Serial.print(",");  
  Serial.print(0);  
  Serial.print(",");  
  Serial.println(0);  
  
  delay(1000); // Aguarda 1 segundo  
}
```

